I 4469.

SOCIETATEA DE ŞTIINŢE FIZICE ŞI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista
DE
FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VII

1

IANUARIE 1970

12548.

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI–46, TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

Prof. *Iunian Chelu*, Giurgiu

Limbajul fizic este — uneori — purtător de semnificații perimate 1

Prof. *Onețiu Lia*, Sibiu

Forțe nucleare 4

* * *

Desfășurarea lucrărilor de laborator la ultimele clase de liceu în atenția cadrelor didactice 8

Prof. *Ana Bejenaru*, Cîmpulung Moldovenesc

Rolul formativ al lucrărilor de laborator în chimia organică 9

Prof. *Mladin Eugenia*, Slatina

Precizări în legătură cu posibilitatea efectuării unora dintre lucrările de laborator prevăzute în programa clasei XI și propuneri pentru efectuarea altor lucrări . . . 14

Prof. *Roman Maria*

Lucrări practice ce se pot executa la tema „Funcțiunea carbonil" 20

Prof. *Moscovici Hevet*, Constanța

Analiza calitativă elementară organică 25

Prof. *Valeria Țuțuianu*, Constanța

Experiențe care se pot efectua la capitolul „Hidrați de carbon" 27

Conf. *M. Popovici*, conf. dr. *Alex. Dan Petrescu*, *Alex. Redeș*, *Elena Armăsar*, *Elena Popovici*, București

Caracterizarea merciologică prin examenul de fluorescență a unor pigmenți uzuali . . . 31

Livia Maria Ionescu București

Studiul polimerilor prin metoda rezonanței magnetice nucleare (R.N.M). 36

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ.; **Teodor Bohățiel**, asist. univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Korner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor șef

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Volumul VII, nr. 1 ianuarie 1970

LIMBAJUL FIZIC — ESTE UNEORI — PURTĂTOR DE SEMNIFICAŢII PERIMATE

prof. IUNIAN CHELU, Giurgiu

Ştiinţele naturii studiază sistemele materiale în evoluţia lor permanentă pornind întotdeauna de la fenomen către esenţă. Această lege a procesului de cunoaştere ne obligă să începem cu descrierea fenomenelor, a evenimentelor care se produc la nivelul sistemului material dat, descriere care se face cu ajutorul proprietăţilor acestuia, a specilor lui de proprietăţi şi să încheiem cu stabilirea legilor de evoluţie. Dintre mulţimile de proprietăţi care se folosesc în descrieri se preferă întotdeauna cele cu proprietăţi ordonabile, (în cadrul cărora proprietăţile distincte pot fi asociate şirului numerelor reale) pentru că aceste mulţimi sînt mai operaţionale. Un exemplu va elucida mai bine această afirmaţie : mulţimea de proprietăţi pe care o numim „depărtare" este o mulţime ordonabilă, pe cînd cea pe care o numim „formă" nu este ordonabilă.

Mulţimile din prima categorie au aşadar avantajul asocierii cu mulţimea numerelor reale sau cu o submulţime a acesteia. Acest avantaj constă în faptul că în loc să operăm cu proprietăţi, vom opera cu numere cărora li se pot aplica operaţiile matematice, precum şi în faptul că relaţiile dintre evenimente se pot exprima cu ajutorul relaţiilor matematice. Un alt avantaj al studierii realităţii cu ajutorul mulţimilor de proprietăţi ordonabile, constă în posibilitatea de a asocia acestora un număr infinit de mare de mărimi distincte. De exemplu, mulţimii de proprietăţi ordonabile numită „depărtare" i se poate asocia mărimea numită *distanţă* şi orice altă *funcţie strict crescătoare de distanţă*. Aşa bunăoară în legea atracţiei universale apare *pătratul distanţei* şi nu distanţa însăşi.

Această posibilitate de a asocia un număr mare de mărimi unei mulţimi de proprietăţi măreşte fineţea descrierii, ne ajută să scoatem mai multe detalii şi relaţii între evenimente. Fără să utilizăm mărimile, am fi putut observa că interacţia gravitaţională este mai slabă la o depărtare mai mare, dar mai mult de atît nu se putea spune, nu aveam cum să observăm mai intim fenomenul şi cum să exprimăm mai adecvat ceea ce observăm.

În sfîrşit mărimea poate fi măsurată cu precizie, ceea ce duce la o descriere deosebit de rafinată a evenimentelor. De aceea operaţia de măsurare stă în centrul activităţii de cercetare a realităţii. Pentru ca măsurarea să se poată face, este necesară alegerea unei proprietăţi care să fie asociată originii din mulţimea numerelor reale şi a alteia care să fie asociată unităţii, precum şi stabilirea condiţiilor obiective în care diferenţa dintre valorile asociate la două proprietăţi este egală cu diferenţa dintre valorile corespunzătoare altor două proprietăţi ale aceleiaşi mulţimi ; cu alte cuvinte este necesară stabilirea *scării mărimii*. Toate aceste consideraţii ne permit să definim mărimea ca o aplicaţie biunivocă a unei mulţimi de proprietăţi fizice pe o mulţime de numere reale.

12.548

Privită în acest fel, mărimea fizică, devine un model matematic al mulţimii originale şi nu ceva în sine, cum se ajunge uneori să fie considerată. Operaţiile între mărimi sînt asociate relaţiilor între mulţimile de proprietăţi ale unui sistem fizic, tot aşa cum s-a asociat mărimea, unei mulţimi de proprietăţi, iar legea fenomenului, esenţa lui, devine relaţia dintre aceste mărimi. Se realizează astfel o traducere completă a fenomenelor, la diferite nivele, în limbajul matematic, limbajul cel mai operaţional de care dispunem. Acest punct de vedere face posibilă nu numai definirea exactă a noţiunii de mărime, ci şi înţelegerea rolului pe care îl joacă aceasta în procesul de cunoaştere.

În cele ce urmează voi încerca să dezvolt această idee. Fie spre exemplu, mărimea energie mecanică atît de frecvent utilizată. Această mărime defineşte unic starea sistemului mecanic în fiecare moment, fără să ne comunice nimic în legătură cu sensul ei de evoluţie, spre deosebire de mărimea impuls care conţine şi o astfel de informaţie. Aşa dar dacă asociem fiecărei stări a unui sistem mecanic (starea definită prin parametri caracteristici) o valoare din mulţimea de numere numită energie, după toate normele stabilite anterior, putem face o descriere a proceselor sistemului cu ajutorul acestei mărimi, pe baza relaţiilor dintre ea şi parametrii de stare. De aceea este corectă exprimarea: „în cursul acestui proces sistemul a trecut prin stări corespunzătoare unor valori crescătoare ale mărimii energie" sau mai simplu: „energiile corespunzătoare stărilor prin care a trecut sistemul au crescut".

Mărimea energiei în această accepţie, ne permite să descriem corect şi conservabilitatea formelor de mişcare. Într-adevăr, atunci cînd valoarea energiei corespunzătoare unui sistem este constantă, starea sistemului, definită prin parametrii stabiliţi anterior, se conservă. De aici nu rezultă că în interiorul sistemului nu se mai pot petrece schimbări, ci numai faptul că sistemul îşi conservă forma de mişcare, că un parametru de stare îşi poate schimba valoarea, în timp ce toţi ceilalţi şi-o conservă. Dovada cea mai clară a schimbării formei de mişcare o face deci tocmai variaţia singulară a unui parametru de stare şi deci a energiei.

Dacă două sisteme materiale interacţionează fără schimbarea formei de mişcare, cu alte cuvinte, dacă interacţiunea este pur mecanică şi aceasta se face izolat de alte sisteme materiale, atunci se conservă energia sistemului alcătuit din cele două sisteme iniţiale. De aici rezultă că dacă în această interacţie o parte din acest sistem nou va trece prin stări cărora le corespund valori crescătoare ale energiei acestei părţi, cealaltă va trece prin stări asociate unor energii descrescătoare şi că variaţia pozitivă a energiei unei părţi va fi egală cu cea negativă a celeilalte părţi. Acest mod de exprimare ne ajută să nu cădem în formalismul vehiculat atît de des prin expresia „energia absorbită de sistemul acţionat este egală cu cea cedată de cel care acţionează". Energia nu este o mărime completă; ea nu poate face o descriere sub toate aspectele posibile a sistemului căruia i-a fost asociată. Pentru a justifica această afirmaţie este suficient să reamintesc că o valoare a acestei mărimi nu conţine nici o informaţie privind sensul de evoluţie al stării respective şi nici ceea ce priveşte schimbările interne ale sistemului. Aceste două aspecte în faţa cărora energia se dovedeşte neputincioasă nu sînt singurele. Iată o situaţie des întîlnită care evidenţiază şi alte carenţe.

Două sisteme evoluează paralel, fără să interacţioneze, pornind de la stări diferite şi ajungînd la stări diferite. Aparent, între aceste sisteme nu există nici un mod de a le compara evoluţia; energia cel puţin nu poate.

face acest lucru, pentru că ea nu poate face o descriere sub aspect procesual. În aceste condiții recurgem la o altă mărime, numită variația de energie și nu cantitatea de energie cum se numește în limbajul comun, limbaj care ne duce și pe această cale în capcana substanțializării. Această mărime ne ajută să le comparăm evoluția astfel: dacă variația de energie corespunzătoare celor două procese este aceeași, rezultă că sistemele comparate au ceva comun sub aspect procesual, deși stările sînt permanent diferite, iar dacă variația energiei este diferită atunci sistemele se deosebesc și mai profund.

Variația energiei, numită în mecanică „lucrul", poate fi utilizată și pentru descrierea unui singur proces în etape diferite ale acestuia, în același mod în care am folosit-o în exemplul anterior. Toate acestea dovedesc că noua mărime are un conținut nou, că o necesitate reală a generat construirea ei și nu trebuie privită ca o simplă diferență de două valori. Simplitatea relației dintre ea și energie nu este dovada unei lipse de conținut cum s-ar părea. Nevoia de a asocia mărimea „energie" și mărimea „variația energiei" dovedește incompletitudinea descrierii făcute numai cu prima dintre ele și justifică astfel existența unui arsenal așa de mare de mărimi pe care le utilizăm în descrierile fenomenelor fizice.

Fiecare dintre ele sînt asociate, cum spuneam la început, numai unei singure mulțimi de proprietăți și deci nu poate realiza decît o descriere parțială a sistemului. Numai ansamblurile de mărimi caracteristice acestuia poate aspira la o descriere mai apropiată de realitate. Analiza ciocnirilor mecanice elastice este un alt exemplu elocvent în această direcție. Într-adevăr o ciocnire elastică este un proces pur mecanic, ceea ce în limbajul mărimilor se exprimă prin conservarea energiei corespunzătoare sistemului format din cele două corpuri, conservare datorită nu numai faptului că sistemele sînt pur mecanice, dar și perfect izolate de alte sisteme, tot de aceeași natură. Aceste considerații nu sînt suficiente pentru a rezolva complet o ciocnire pentru că, energia sistemului nu ne informează cu nimic asupra poziției reciproce a celor două corpuri, asupra sensului în care evoluează această poziție, pentru că ea nu este o mărime de interior cum am arătat. De aceea este necesar să apelăm la o altă mărime caracteristică acestui sistem, care să conțină și această informație. Această mărime este impulsul sistemului. Ea face o descriere privind sensul evoluției momentane a tuturor părților sistemului și completează astfel pe cea realizată cu ajutorul energiei. Valoarea, direcția și sensul asociate acestei mărimi se conservă în timpul acestui proces tocmai datorită izolării sistemului. Cu ajutorul energiei și impulsului descrierea devine completă. Dovada acestei completitudini stă în faptul că fiind dată o stare a sistemului și sensul ei de evoluție, anterioară ciocnirii, poate fi determinată unic starea și sensul ei de evoluție următoare ciocnirii. Completitudinea acestei descrieri se reflectă matematic în unicitatea soluțiilor cu care s-a operat.

Există uneori tentația de a pleca de la nevoia de unicitate a soluțiilor, la determinarea mărimilor necesare pentru a o asigura. Această cale se practică pe scară largă în fizică și nu este greșită, însă nu este recomandabilă pentru începătorul în fizică, pentru că la el nu este încă bine stabilit faptul că o necesitate matematică, deci internă modelului, are în spatele ei, în mod obligatoriu, o necesitate internă originalului și că una poate fi cunoscută prin alta și reciproc. Pentru cel pentru care raportul dintre original și model nu mai are nici o taină, problema nu mai are nici-

o dificultate. În încheierea acestor considerații este necesar să arăt că nevoia care a determinat construirea mărimii" energie internă" este tocmai incompletitudinea descrierii făcute de energia definită anterior, nu sub aspectul înplinit de mărimea impuls, ci pentru a realiza o descriere a sistemului și în condiții de izolare.

Înțelegerea corectă a noțiunii de mărime și a conținutului ei informațional, precum și a raportului dintre mărimi în procesul de cunoaștere este cheia acestui proces.

FORȚE NUCLEARE

prof. *LIA ONEȚIU*, Sibiu

În cadrul manualului clasei a XII-a, capitolul „Energia nucleului atomic" se dau cîteva informații asupra forțelor nucleare.

Mi-am propus ca prin această prezentare să pătrund în profunzimea problemelor, arătînd proprietățile și natura forțelor nucleare.

Se știe că nucleul ocupă un volum mic, astfel că distanța dintre protoni este deosebit de mică. Deci ar trebui să ne așteptăm la interacțiuni electrostatice de respingere puternice. Între nucleoni se exercită însă forțe nucleare de atracție specifice nucleului atomic, a căror intensitate este mult mai mare decît a forțelor electrostatice. Mărimea acestor forțe se poate aprecia după energia de legătură a nucleonilor, care depășește cu multe ordine de mărime energia legăturilor chimice dintre molecule, aproximativ de 10^6 ori.

Forțele nucleare nu depind de sarcina electrică a nucleonului. Ele sînt aceleași între un proton și un neutron, între doi protoni sau între doi neutroni. La aceste rezultate s-a ajuns printre altele și în urma cercetării difuziunii protonilor și neutronilor de către protoni. Se obișnuește să se numească simetrie de sarcină egalitatea forțelor (p—p) cu (n—n) și independență de sarcină egalitatea cu forțele /n—p/ ceea ce se exprimă și prin relația:

independență

$$/nn/ = /pp/ = /np/$$

simetrie

Forțele nucleare se exercită numai între nucleonii vecini, raza lor de acțiune fiind foarte mică pînă la 3.10^{-13}cm. În cazul nucleelor ușoare cînd respingerea coulombiană joacă un rol relativ mic, cele mai stabile nuclee sînt acelea ce conțin același număr de protoni și neutroni.

În timp ce forțele coulombiene sînt „forțe nesaturate" întrucît fiecare sarcină electrică acționează asupra unui număr oricît de mare de sarcini electrice, forțele nucleare sînt „forțe saturate" pentru că un nucleon interacționează numai cu un nucleon și nu cu mai mulți. Acest lucru se poate demonstra teoretic astfel; $W = \varkappa\varepsilon$, în care ε este energia medie pentru fiecare legătură, $\varkappa$ numărul legăturilor fiecărui nucleon și W energia medie a nucleonilor unui nucleu cu $A > 50$. În caz că forțele nucleare ar fi nesaturate, un nucleon ar trebui să acționeze cu ceilalți A—1 nucleoni și deci

$x=A-1$ iar $W=(A-1)\,\varepsilon$, dar s-a demonstrat experimental că în cazul saturației energia medie a nucleonilor nu depinde de A(numărul de masă). O altă proprietate a forțelor nucleare este și aceea că ele nu sînt forțe centrale, ele depind nu numai de distanța dintre nucleoni ci și de orientarea reciprocă a spinilor particulelor ce interacționează, față de raza vectoare ce unește cei doi nucleoni.

Aceste proprietăți ale forțelor nucleare au necesitat explicații deosebite întrucît ele nu puteau fi justificate pe baza cîmpurilor de forțe obișnuite.

În anul 1935 *Yukawa* a emis, după cum se cunoaște, o ipoteză cu ajutorul căreia se poate explica natura forțelor nucleare, dar care nu a fost închegată nici pînă astăzi într-o teorie unitară, completă.

Yukawa a ajuns la formularea ipotezei printr-o analogie, printr-un raționament inductiv. El a considerat că forțele coulombiene dintre două sarcini electrice pot fi considerate ca luînd naștere din schimbul de unde electromagnetice sau de fotoni, între sarcini. În această concepție acțiunea la distanță mare nu se mai produce; în cazul cel mai simplu aceste forțe descresc cu distanța după legea : $e^{\frac{c}{r}}$ unde c este o constantă, e bază logaritmilor naturali și r distanța dintre particule. În cazul forțelor de schimb ce se nasc în legăturile chimice, spre exemplu între atomul de H și un nucleu de H, particula de schimb este electronul. Aici forțele de schimb depind și de orientarea reciprocă a spinilor electronici astfel: în cazul orientării antiparalele a spinilor, atomii de H se atrag formînd o moleculă H_2 stabilă, iar în cazul unei orientări paralele se resping și molecula nu se formează.

Yukawa a arătat că interacțiunea de schimb a nucleonilor se realizează tot cu ajutorul unei particule, avînd o masă de repaus finită, mai grea decît electronii de aproximativ 200 ori, dar mai ușoară decît protonii.

Din cauză că masa acestor particule este intermediară, particulele de schimb au fost numite *mezoni*. Se consideră că acești mezoni ar fi creați de nucleoni dar, pentru ca un nucleon să creeze o particulă cu masa de repaus determinată, energia lui trebuie să varieze cu $\Delta E=mc^2$ unde m este masa de repaus a particulei și c viteza luminii. În conformitate cu principiul incertitudinii, această variație a energiei nucleonului nu poate dura decît un timp limitat T, care se poate deduce din relația $m\,c^2\,T \approx \frac{h}{2\pi}$ deci

$$T \approx \frac{h}{2\pi mc^2}$$

Particula materializată nu se poate deplasa cu viteză mai mare decît viteza luminii. De aceea spațiul maxim pe care această particulă îl poate parcurge va fi :

$$S=T.c=\frac{h}{2\pi mc}$$

Aceasta distanță este mică și depinde de valoarea vitezei particulei. Există deci posibilitatea ca particula emisă de un nucleu să poată ajunge

2 — c. 4122

la un alt nucleon apropiat și nu la unul mai depărtat. Deci schimbul de particule cu masă determinată, între doi nucleoni în repaus, este limitat la distanțe mai mici decît $\frac{h}{2\pi mc}$.

Conform acestei teorii, distanța medie pe care acționează forțele nucleare este egală cu lungimea de undă Compton a particulei pe care o schimbă între ei cei doi nucleoni. Interacțiunilor electrice nu li se impun astfel de limite deoarece masa de repaus a fotonilor este zero, deci:

$$\frac{h}{2\pi mc} \to \infty \text{ cînd } m \to 0$$

Aceste particule de schimb au fost descoperite în 1937 de către *Andersen* în radiațiile cosmice.

În 1947 fizicianul *Powell* a arătat că mezonii μ provin din dezintegrarea unor particule cu masa de 300 de ori mai mare decît a electronilor, denumite mezoni π, care există de asemenea în radiațiile cosmice. Mezonii π se dezintegrează într-un mezon μ și un neutrino, mezonii μ se dezintegrează și ei în electroni + sau pozitroni și un neutrino, după relația:

$$\pi^+ \to \mu^+ + \nu$$

$$\mu^+ \to e^+ + \nu + \bar{\nu}$$

Yukawa a estimat că viața medie a unui mezon π este de $\sim 10^{-8}$s.

Spre deosebire de mezonii μ care interacționează foarte slab cu nucleele, mezonii π sînt puternic absorbiți de aceștia. De aceea, rezultă că forțele care acționează între mezoni și nucleoni sînt deosebit de mari în cazul mezonilor π. Acest lucru a dus la presupunerea că interacțiunea de schimb dintre nucleoni se realizează cu ajutorul mezonilor π, iar la baza acestei interacțiuni stă emisia și absorbția mezonilor π.

Protonul și neutronul schimbă între ei mezoni π încărcați. Protonul, cedînd neutronului un mezon π încărcat pozitiv, se transformă în neutron. Protonul și neutronul se transformă încontinu unul într-altul. Doi nucleoni identici nu pot schimba între ei mezoni π încărcați, ci mezonul π neutru.

Nucleonul, indiferent de sarcina lui, este înconjurat de un nor de mezoni π, care se generează și se absorb tot timpul.

S-a imaginat nucleonul ca fiind format din norul de mezoni π și sîmbure. Norul de mezoni π din protoni conține pioni pozitivi și neutri. Astfel este posibil ca doi protoni să schimbe între ei un mezon π neutru. Norul mezonic al neutronului conține mezoni π pozitivi, negativi și neutri.

Acești mezoni conținuți în norul nucleonului sînt purtătorii forțelor nucleare. Experiența a dovedit că dimensiunile electrice și nucleare ale nucleonului diferă întrucîtva.

Aceasta se explică prin existența în norul nucleonic a unor alte tipuri de mezoni. Astfel este mezonul *omega* cu masa de aproximativ 5 ori mai mare decît a mezonului π și cu viața medie de 10^{-23} s, descoperit în 1961. Acest mezon se dezintegrează în trei mezoni π neutri sau unul neutru, unul pozitiv și altul negativ. Mezonul *ro* descoperit în același

an se poate găsi sub trei forme : neutru, pozitiv şi negativ, masele lor diferind cu cîteva mase electronice. Viaţa medie a acestui mezon *ro* este de aproximativ trei ori mai mare decît a mezonului *omega-zero*. Aceeaşi viaţă o are şi particula *mezon eta-zero* cu masa de trei ori mai mare decît a mezonului π.

Masa norului nucleonic este în medie mică, ea reprezintă o parte din masa nucleonului, care este mult mai mare. Mase mari în norul nucleonic apar în intervale de timp foarte scurte, datorită vieţii medii mici a particulelor constitutive.

Cîmpul mezonic se caracterizează prin potenţialul calculabil după expresia :

$$V = -\left(\frac{q}{r}\right) e^{-\frac{2\pi mc}{h}}$$

în care :

q = sarcină mezonică
r = distanţa dintre nucleoni
m = masa de repaus a mezonului
$2\pi mc/h$ = inversul distanţei limită la care are loc schimbul de particule.

Atunci energia potenţială a doi nucleoni cu sarcinile q şi q' în procesul de interacţiune va fi :

$W = q'V = -\frac{qq'}{r} e^{-\frac{2\pi mc}{h}}$ semnul minus arată că aceste forţe sînt forţe de atracţie.

În ultimii ani s-a descoperit că există o componentă a forţelor nucleare numită *componentă tensorială*, care depinde de orientarea momentului de spin în raport cu cel orbital. Dacă momentul de spin este orientat după cel orbital, atunci protonii cu spinii paraleli se atrag slab, la orientarea perpendiculară se resping, iar la cea antiparalelă se atrag puternic.

În afara forţelor tensoriale datorită spinilor, apare încă o categorie de forţe a căror valoare şi direcţie depinde de orientarea perechilor de particule cu spini paraleli, numite *forţe orbitale de spin*. Ele nu există atunci cînd spinii celor două particule sînt antiparaleli şi suma lor este egală cu zero. În cazul orientării paralele a spinilor în raport cu momentul orbital, există nişte forţe orbitale de atracţie relativ slabe.

Forţele tensoriale şi forţele orbitale de spin acţionează la distanţe mai mari decît forţele de schimb, în funcţie de orientarea paralelă sau antiparalelă a spinilor celor două particule.

Problema originii forţelor nucleare este neelucidată total, urmînd ca cercetările în acest domeniu să rezolve în viitor nebulozităţile încă existente în acest domeniu.

BIBLIOGRAFIE

H. V. Kondratiev — Structura atomilor şi moleculelor
H. Massey — Noua eră în fizică
K. I. Sceolkin — Fizica microcosmosului
A. S. Sanielevici — Radioactivitatea
R. Tiţeica — M. Naunescu — Fizica vol II.

DESFĂȘURAREA LUCRĂRILOR DE LABORATOR LA ULTIMELE CLASE DE LICEU ÎN ATENȚIA CADRELOR DIDACTICE

Recent, în cadrul Consfătuirii Societății de Științe Fizice și Chimice, de la Constanța, cadrele didactice din întreaga țară au luat în discuție desfășurarea lucrărilor de laborator la anii III și IV ai liceelor, la disciplinele fizică și chimie.

Lucrările consfătuirii s-au desfășurat pe secții și au scos în evidență elementele specifice.

Legat de metodica desfășurării experiențelor demonstrative la fizică tov. prof. Gal Nistor arată: „Un conglomerat de aparate în care elevul nu vede decît mișcarea unui ac indicator, al unui spot luminos, variația unei lungimi, apariția unei culori, însoțite de întrebarea profesorului: ați văzut? ați auzit? ați înțeles? etc., nu sînt reușite din punct de vedere metodic.

Aparatele de laborator trebuie să fie simple ca mod de concepție, robuste ca realizare tehnică și estetice ca formă de prezentare".

Mai departe tov. profesor pledează pentru munca de construire de aparate cu mijloace proprii: „Pentru stimularea acestei munci propun să se studieze pe plan județean înființarea unui laborator central care să fie în același timp și un muzeu tehnic, înzestrat după posibilitățile locale. La acest muzeu propun să fie și o expoziție permanentă de aparate de fizică construite cu mijloace proprii".

Tov. prof. Frujină Ion de la Timișoara arată în mod amănunțit „cum și care lucrări de laborator se pot efectua la electricitate". Tov. prof. arată că: „În multe laboratoare se montează cîte o lucrare de fiecare tip și un grup de 3—4 elevi, prin rotație, efectuează lucrările. Este clar că acest mod de lucru nu își are eficiența cerută, prin faptul că lucrările, în acest caz, trebuie efectuate numai la sfîrșitul anului, după ce elevii au reușit să parcurgă toată materia și în acest fel ele au un caracter de fixare, respectiv de recapitulare", și propune un alt mod de desfășurare: „După părerea noastră, lucrările de laborator trebuie încadrate în procesul instructiv-educativ și efectuate în tot timpul anului școlar și imediat după ce s-a predat teoria corespunzătoare. Pe de altă parte trebuie ca în aceeași oră toți elevii să efectueze aceeași lucrare pe grupe de cel mult 2 elevi, adică în mod frontal. Numai în acest mod lucrările de laborator își vor atinge scopul și vor construi o activitate eficientă".

Tov. profesor expune apoi modul de organizare concret al lucrărilor de electricitate, cu montaje realizate de elevi, cu surse volante de tensiune. Se precizează că în timpul lucrărilor profesorul trebuie să verifice cunoștințele teoretice ale elevilor. „Acest control trebuie făcut de către profesor la fiecare lucrare și asupra fiecărui elev. Cunoscînd nivelul de pregătire al elevului și dîndu-i îndrumările corespunzătoare se va asigura o însușire temeinică a fenomenului, a tehnicii de lucru și a muncii de cercetare".

Un material care a trezit un viu interes a fost prezentat de tov. prof. Chelu Iunian din Giurgiu „Modelarea și lucrările de laborator ale elevilor". Materialul va apărea în întregime într-un număr viitor.

Un colectiv de la Tg. Secuiesc format din: Szöcs Geza, Szöcs Piroska și Szöcs Huba au adus în discuție: „Folosirea osciloscopului ca-

todic în lucrările de laborator" și „Determinarea parametrilor dinamici ai tuburilor electronice cu ajutorul generatorului de sunet I.M.D. modificat". Și aceste comunicări vor apărea integral într-un număr viitor. Au fost prezentate și alte lucrări al căror text nu ne-a parvenit.

La secția chimie lucrările prezentate au trezit un viu interes. Majoritatea lor sînt publicate în continuare în acest număr.

ROLUL FORMATIV AL LUCRĂRILOR DE LABORATOR LA CHIMIE ORGANICĂ

de prof *ANA BEJENARU*, Cîmpulung Moldovenesc

Accentuarea și realizarea *aspectului formativ al învățămîntului* devine sarcină fundamentală a școlii contemporane în încercarea de a soluționa contradicția dintre cantitatea cunoștințelor în vertiginoasă creștere și capacitatea relativ constantă de a fi asimilate în procesul instructiv-educativ.

Deși problema accentuării funcției formative nu este nouă în didactică ea lasă teren larg investigațiilor în cadrul tuturor obiectelor de învățămînt și formelor de activitate ce se organizează și desfășoară pentru însușirea cunoștințelor.

Astăzi a învăța înseamnă mai mult ca oricînd A CĂUTA, A CĂUTA ȘI A GĂSI, A GĂSI ȘI A UTILIZA în chip rațional ceea ce ai învățat, spune Dumitru Almaș în articolul „Memoria și rațiunea în școală", și aceasta nu se poate realiza decît în condițiile unui nou raport între informativ și formativ.

Dacă informarea depinde în principal de volumul de cunoștințe dat și funcția mnezică naturală a sistemului nervos și este ușor realizabilă, formarea depinde de informare, modul de organizare a materialului de învățare, forma de prezentare a materialului, procedeele de control și autocontrol, nivelul dezvoltării intelectuale a elevului etc. și este implicit mai greu de realizat (1).

Raportul optim dintre informativ și formativ crează baza necesară și pentru soluționarea problemei raportului dintre *teoretic* și *aplicativ* în însușirea cunoștințelor, aspect deosebit de important în predarea chimiei.

Lucrările de laborator ca activitate aplicativă în predarea chimiei pot contribui din plin la creșterea flexibilității și fluidității gîndirii, cînd profesorul folosește metode adecvate de lucru cu elevii.

Dacă avem în vedere că laboratorul a dus la apariția marilor chimiști ai trecutului și ai prezentului, nu putem trece cu vederea rolul laboratorului în formarea mîinii, ochiului și gîndirii tînărului, cu ocazia studiului chimiei.

În cazul lucrărilor de laborator de chimie anorganică, la vîrsta de 14—17 ani, experiențele atrag prin spectaculozitatea lor, pe cînd la clasele XI — XII un rol de seamă au experiențele care dau sens formulelor abstracte, structurii și comportării substanțelor în raport cu compoziția lor și anumite grupe funcționale.

În cele ce urmează voi prezenta trei moduri de organizare și desfășurare a lucrărilor de laborator, astfel încît acestea să satisfacă într-o

măsură mai mare cerințele unui învățămînt formativ, plecînd de la experiențe prevăzute în metodicele de specialitate.

Măsura în care am realizat acest lucru va rezulta din prezentarea exemplelor și nu din reveniri la terminologie.

I. Lecții de valorificare a cunoștințelor teoretice și practice prin :

1. — *rezolvare de probleme în cadrul unor lucrări de laborator.*

2. — *recapitulare pe baza lucrărilor de laborator și a filmului didactic.*

În primul caz am încercat și am reușit să pun elevii în situația de a selecta din cunoștințele (informațiile) primite anterior în studiul chimiei anorganice și organice, pe cele necesare rezolvării unor probleme în mod interpretativ, cauzal și independent, d. p. d. v. teoretic și practic.

Iată desfășurarea unei asemenea ore de laborator la clasa a XII-a :

a). — formularea problemei în care intră cerințele teoretice și practice.

Problema nr. 1

1 500 g soluție cu concentrația 30% dintr-un acid organic monocarboxilic avînd compoziția :

26,09% C și 4,35% H se folosesc pentru obținerea mai multor produse.

O jumătate din cantitatea de acid se neutralizează cu o soluție 2 m NaOH ; din cantitatea rămasă o jumătate reacționează cu hidroxidul diamino-argentic, iar cealaltă jumătate cu soluție alcalină de $K MnO_4$. Se cere :

1. — formula și denumirea substanței organice ;

2. — volumul soluției dublu molare de NaOH ;

3. — ce cantitate de soluție 30% NaCl a fost supusă electrolizei pentru obținerea NaOH folosit în reacție ;

4. — cantitatea de substanță rezultată în urma neutralizării ;

5. — ecuațiile reacțiilor de oxidare a acidului respectiv cu oxidanții amintiți.

b) efectuarea calculelor cerute în problemă ; și în paralel :

c) efectuarea experiențelor practice la scară de laborator cum sînt :

— reacția dintre acidul descoperit (HCOOH) și soluția alcalină de $KMnO_4$

— prepararea soluției 2m de NaOH, folosind hidroxidul cîntărit în prealabil și cilindrii gradați ;

— reacția dintre acid și hidroxidul diamino-argentic pe care trebuie să-l prepare dinainte ;

— electroliza soluției de NaCl în tuburi în formă de U.

Prin conținutul lor, problemele solicită cunoștințe de chimie organică și anorganică în strînsă corelare, deprinderi de muncă independentă și folosire corectă a aparaturii simple de laborator în efectuarea experiențelor.

Într-o astfel de lucrare de laborator elevii lucrează independent, frontal și pe etape, trecerea de la o etapă la alta fiind marcată prin răspunsuri ale elevilor, rezultate obținute parțial, precizări ale profesorului, fără a tutela și conduce pe elevi cu efect inhibitor, ci dimpotrivă, prin mobilizarea la noi investigații teoretice și practice. Eficiența formativă a acestor lucrări constă în aceea că înlătură pasivitatea gîndirii, antrenînd capacitățile intelectuale puse în slujba inovației și creației (2)

În al doilea caz — prin recapitulare în cadrul lucrărilor de laborator, se subliniază idei importante, se urmăresc transformări chimice la

principalele grupe de substanțe organice, se fac generalizări, se verifică practic unele fenomene.

Cu elevii de clasa a XII-a am efectuat o asemenea lucrare de recapitulare cu tema : „*Reacții de oxidare și ardere studiate*".

Dezbaterile de ordin teoretic au fost susținute alternativ de experiențe executate de elevi pe grupe. Am conceput și desfășurat astfel lucrarea : s-a definit mai întîi oxidarea ca fiind reacția de combinare a unei substanțe cu oxigen atomic, eliberat de anumiți oxidanți, sau amestecuri oxidante (dacă facem abstracție de sensul electrochimic), spre deosebire de ardere care se petrece întotdeauna cu oxigen molecular din aerul atmosferic și este însoțită în majoritatea cazurilor de degajare de căldură și emisie de lumină.

Se insistă asupra esenței proceselor de oxidare, autooxidare și ardere.

Se definește autooxidarea ca un proces de oxidare lentă cu oxigen molecular din aer, la temperatura obișnuită, fără flacără, admițînd că substanța care suferă acest proces fixează oxigenul *formînd un peroxid instabil* care se descompune oxidînd o altă moleculă din substanța autooxidabilă, după schema :

$$A + O_2 \rightarrow AO_2$$

$$AO_2 + A \rightarrow 2\,AO$$

Această schemă este susținută de cîteva exemple citate de elevi :

— transformarea aldehidei acetice în acid acetic trecînd prin faza intermediară de acid peracetic.

$$CH_3 - C(=O) - H + O_2 \rightarrow CH_3 - C(=O) - O - OH$$

$$CH_3 - C(=O) - O - OH + CH_3 - C(=O) - H \rightarrow 2\,CH_3 - COOH.,$$

autooxidarea alchenelor, a cumenului etc.

Revenind la reacția de oxidare, elevii citează ca oxidanți întîlniți în studiul chimiei organice : $KMnO_4$, bicromați, CrO_3, O_3, H_2O_2, HNO_3, indicînd mediile în care acționează și precizînd că în funcție de aceste substanțe oxidante putem vorbi de procese mai lente sau mai energice.

După o serie de sublinieri făcute cu participarea elevilor, referitoare la problema amintită, ne oprim la unul din oxidanți $KMnO_4$ — pentru a verifica acțiunea lui oxidantă în cele trei medii : apos, acid, bazic.

Pentru acțiunea $KMnO_4$ în mediu apos se execută două reacții de oxidare a hidrocarburilor :

— *oxidarea acetilenei* (folosind ca sursă pentru preparare, carbidul și instalația cunoscută) și convertirea în acid oxalic, evidențiat prin decolorarea soluției de permanganat ;

— *oxidarea toluenului* pînă la acid benzoic, reacții care au loc după ecuațiile :

$$3\,\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix} + 8\,KMnO_4 + 4\,H_2O \rightarrow 3\,\begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix} + 8\,MnO_2 + 8\,KOH$$

$$2\,KMnO_4 + H_2O + C_7H_8 \rightarrow 2\,MnO_2 + 2\,KOH + C_6H_5 - COOH.$$

Paralel cu executarea și scrierea ecuațiilor, se cer explicațiile cauzale efectului produs, în interpendență cu structura respectivelor substanțe.

Pentru a verifica acțiunea $KMnO_4$ în mediu acid, se execută reacția de oxidare energică a alcoolului etilic; se continuă cu acțiunea $KMnO_4$ cu rol de oxidant în mediu alcalin.

Cu elevii de clasa a XI-a, pentru aprofundarea cunoștințelor despre *hidrocarburi alifatice* și despre *alcooli*, am folosit combinat, experiențele de labortor și filmul didactic, urmînd să exemplific aici un singur aspect — *alcoolii*.

Problemele pe baza cărora s-au purtat discuțiile au fost:

1. — clasificarea alcoolilor, exemple;
2. — structură și proprietăți (fizice și chimice);
3. — metode de obținere generale și specifice ale unor alcooli;
4. — însemnătatea practică și industrială.

În dezvoltarea punctului doi referitor la structură și propietăți, s-a subliniat pe lîngă alte probleme și structura alcoolilor monohidroxilici, similară cu cea a apei, fiind chiar considerați ca derivați ai apei și în consecință unele proprietăți fizice și chimice comune:

— temperaturi de fierbere ridicate, dat fiind formarea asociațiilor moleculare realizate prin legături labile de hidrogen;

— reacția cu metalele alcaline.

Pentru ilustrare elevii pun să reacționeze potasiu metalic cu apa sesizînd violența cu care se desfășoară această reacție; același metal este pus să reacționeze cu alcoolul etilic. Se compară și se interpretează efectul celor două reacții, modul lor de desfășurare, prin structura moleculară a celor două substanțe.

Ajungînd la metodele de obținere ale alcoolilor, după enumerarea acestora de către elevi, ne-am oprit la una din metodele industriale de obținere a alcoolului etilic — *fermentația alcoolică a zaharurilor*. Înainte de prezentarea secvențelor din filmul „alcoolul etilic" referitoare la mecanismul proceselor enzimatice, elevii au asistat la experiența demonstrativă de obținere a alcoolului etilic din glucoză — experiență descrisă la pag. 305 în „Experiențe de chimie pentru licee".

Filmul care conține esența complicatului proces de fermentare în intimitatea lui structurală, a putut fi urmărit de elevi pe baza imaginilor animate, care redau în cel mai sugestiv mod scindările moleculare hidrolitice și enzimatice care duc succesiv de la zaharurile cele mai complexe, la glucoză și apoi la picăturile de alcool.

Se prezintă în continuare și secvențele care redau tehnologia metodelor de obținere a alcoolului etilic din acetilenă și etilenă prin sinteză.

II. Lucrări de verificare a dependenței comportării chimice, de structura chimică specifică

În cadrul acestor lucrări, punînd pe elevi în situația de a verifica comportarea chimică a unor substanțe în interdependență cu structura lor, am urmărit formarea unor convingeri trainice pe baza observațiilor directe asupra unuia din cele mai importante principii ale teoriei structurii substanțelor organice. În acest sens mi-am propus ca în cadrul unei ore desfășurate în laborator spre finele capitolului — zaharide — să urmărim pe cale experimentală reactivitatea chimică, proprietățile reducătoare ale grupării funcționale carbonil.

După ce în prealabil elevii au explicat structura grupării carbonil polarizată, datorită deplasării electronilor dublei legături, s-au enu-

merat reacţiile specifice aldehidelor, problemă care s-a urmărit pînă la sfîrşitul orei.

Elevii au executat experienţele referitoare la combinaţiile carbonilice, reacţiile specifice de oxido-reducere Tollens şi Fehling în care metalele argint şi respectiv cupru se reduc, trecînd din stare ionică în stare metalică.

În aceste reacţii elevii au folosit succesiv formolul şi soluţia de glucoză. Continuînd prin experienţe să urmărească comportarea acestui zaharid (glucoza) cu funcţie de alhedidă, au efectuat aceleaşi reacţii cu soluţie de amidon hidrolizată (cu o soluţie diluată de H_2SO_4 şi apoi filtrată) cu suc de struguri şi zahăr invertit.

În toate aceste încercări elevii au avut satisfacţia de a descoperi în produsele naturale, indentitatea de manifestare chimică cu unele substanţe întîlnite frecvent în laborator. Odată cu scrierea reacţiilor de oxido-reducere am cerut elevilor explicaţiile corespunzătoare şi concluziile desprinse pe baza experienţelor efectuate.

Acest tip de lucrări este adecvat şi pentru alte grupe de substanţe care se studiază în cadrul chimiei organice : alcooli, amine, coloranţi.

III. **Folosirea comparaţiei ca metodă de studiu în cadrul lucrărilor de laborator.**

Tema referitoare la acizii organici monocarboxilici care se studiază în clasa a XII-a, a constituit un subiect de tratare comparată cu substanţe anterior studiate la chimie organică precum şi cu acizii minerali studiaţi de elevi în anii anteriori.

Într-o oră de laborator organizată în acest scop s-au dus discuţii, în legătură cu caracterul acid al acizilor carboxilici, comparativ cu alcoolii, fenolii şi acizii minerali. S-a ajuns la concluzia că acizii carboxilici prezintă un caracter acid ca o consecinţă a rezonanţei carboxilului, aşa încît protonul de la oxidrilul hidroxilic fiind slab atras, este cedat cu uşurinţă unei baze ; ei manifestă conform structurii un caracter acid mai pronunţat decît alcolii şi fenolii şi chiar decît acizii : carbonic, cianhidric dar mai mult slab decît acizii clorhidric, sulfuric, azotic.

Cu această ocazie, un elev a executat demonstrativ o simplă dar edificatoare experienţă : în două flacoane ale aparatului folosit pentru demonstrarea conductibilităţii electrice, a introdus doi acizi de aceeaşi normalitate : o soluţie 1n CH_3 COOH şi 1n HNO_3. Închizînd circuitul prin introducerea electrozilor în cele două flacoane, elevii sesizează tăria în funcţie de luminozitatea becurilor corespunzătoare flacoanelor cu acizi. Se continuă verificarea celorlalte proprietăţi chimice ale acizilor carboxilici comparativ cu acizii minerali, elevii executînd frontal experienţele indicate.

Acizii carboxilici ionizează, deşi sînt electroliţi slabi, şi în consecinţă virează culoarea indicatorilor. Se urmăreşte schimbarea culorii indicatorilor, turnesol şi metil oranj în paralel la soluţiile acizilor acetic, formic şi clorhidric şi apoi decolorarea unei soluţii de hidroxid în care s-a adăugat în picături fenolftaleină.

La scrierea ecuaţiilor reacţiilor dintre acizii organici şi un hidroxid, o sare, sînt cerute elevilor şi schemele ionice ale acestor reacţii, cunoscînd că substanţele amintite sînt electroliţi. Nu se trece cu vederea nici faptul că elevii au studiat coloranţii indicatori în clasa a XI-a către sfîrşitul anului şcolar. Aşa stînd lucrurile, elevii sînt invitaţi să redea cu ajutorul formulelor şi ecuaţiilor, modificarea culorii indicatorilor funcţie de mediu, reflectînd-o în schimbarea de structură.

Aceeași metodă am folosit-o în predarea și recapitularea temelor aldehide și cetone, alcooli și fenoli.

Plecînd de la premiza că „totdeauna și pretutindeni în munca școlară trebuie să se aibă în vedere efectul formativ al cunoștințelor însușite de elevi" (3) am căutat să realizez această cerință și prin lucrările de laborator, care oferă ocazia verificării pregătirii elevilor, exprimată în capacitatea de a aplica în exerciții și probleme cunoștințele dobîndite, priceperea de a efectua lucrări practice sub formă de reacții chimice și instalații, și de a justifica experiențele pe care le efectuează.

Pe linia preocupărilor anterioare și actuale, am căutat și în cadrul lucrărilor de laborator să dau un caracter problematizat activităților desfășurate, avînd în vedere că problematizarea se impune ca una din cerințele modernizării învățămîntului.

Prin modul acesta de organizare a lucrărilor de laborator, am reușit să verific temeinicia cunoștințelor, măsura în care noile cunoștințe s-au încorporat în ansamblul cunoștințelor elevilor și au devenit elemente active în gîndirea lor proprie, gradul de dezvoltare a gîndirii logice, dezvoltînd în același timp puterea de asociație și disociație, imaginație creatoare, posibilitățile de abstractizare și generalizare ca proces de bază ale învățămîntului formativ.

BIBLIOGRAFIE

1 — *M. Golu și V. Ștefănescu.* Specificul și cerințele experimentului psiho-pedagogic. Revista de pedagogie nr. 10/1967, pagina 40—49.

2 — *V. Bunescu.* Școala în plin proces de modernizare. Revista de pedagogie nr. 7—8/1969 pag. 74—85.

3 — *D. Muster, A. Hazgan, P. Popescu.* Metodologia examinării și notării elevilor. Editura didactică și pedagogică București, 1969, pag. 50, 46.

4 — *C. D. Nenițescu.* Chimie organică Vol. I și II. Editura didactică și pedagogică. București 1966.

5 — *C. D. Nenițescu.* Manualele de chimie organică pentru clasele XI și XII.

6 — *Parteni Elena și colaboratorii.* Experiențe de chimie pentru licee. Editura didactică și pedagogică, București, 1965.

PRECIZĂRI ÎN LEGĂTURĂ CU POSIBILITATEA EFECTUĂRII UNORA DINTRE LUCRĂRILE DE LABORATOR PREVĂZUTE ÎN PROGRAMA CLASEI A XI-a ȘI PROPUNERI PENTRU EFECTUAREA ALTOR LUCRĂRI

Prof. *MLADIN EUGENIA*, Slatina

Dezvoltarea industriei chimice din țara noastră, sub îndrumarea Partidului Comunist Român, atrage în mod necesar cerința de a crea cadre bine pregătite, la nivelul cunoștințelor cele mai înaintate din lume. Numai astfel putem să îndeplinim sarcinile trasate de cel de-al X-lea Congres al Partidului Comunist Român în privința dezvoltării acestei ramuri industriale.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, în Raportul la cel de-al X-lea Congres al Partidului Comunist Român, arată următoarele : „Chimia va con-

tinua și în viitorul plan cincinal să realizeze cel mai înalt ritm de dezvoltare din industria țării. Producția acestei ramuri va crește pînă în 1975 cu 85—92% față de 1970, îndeosebi pe baza chimizării gazului metan, a produselor petroliere și a valorificării resurselor de sare. În mod deosebit va spori producția de îngrășăminte chimice, care va ajunge la sfîrșitul cincinalului următor, la 2,2—2,4 milioane tone. O intensă dezvoltare va trebui să cunoască, în continuare, producția de înlocuitori ai unor materii prime de bază, fabricația de fibre și fire sintetice, de mase plastice și rășini sintetice, medicamente, ierbicide, insecto-fungicide și alte produse necesare agriculturii, acoperindu-se într-un termen cît mai scurt nevoile noastre și creîndu-se chiar disponibilități de export." (N. Ceaușescu : Raport la cel de-al X-lea Congres al P.C.R." Ed. politică, 1969, pag. 21.)

Profesorilor le revine sarcina de a găsi cele mai bune metode pentru a-i face pe elevi să-și însușească în mod temeinic toate cunoștințele prevăzute în programa școlară.

Orice lipsă din volumul de cunoștințe ce trebuie să-l aibă un absolvent de liceu, are mai devreme sau mai tîrziu o urmare nefastă, care, dacă nu mai poate fi remediată, se adîncește mereu, fiindcă studiile superioare se bazează pe volumul de cunoștințe ce se presupune dobîndit în liceu, fără a le repeta, ci trecîndu-se la noi și superioare cunoștințe de specialitate.

Mai mult, pregătirea teoretică neîmbinată cu deprinderile practice și cu cunoașterea modurilor cum se aplică în producție cunoștințele dobîndite, ar rămîne insuficientă.

Unul dintre cele mai de seamă mijloace prin care elevii își însușesc cunoștințe trainice și de calitate la chimie, este folosirea experiențelor.

Istoria dezvoltării chimiei confirmă legea cunoașterii, demonstrînd că această știință este rezultatul unei munci îndelungate de cercetare experimentală.

Pentru a descoperi legile fundamentale ale chimiei, pentru a descoperi noi elemente sau pentru a prepara unele substanțe chimice noi, marii chimiști ca Lomonosov, Lavoisier, Proust, Mendeleev și alții, au muncit neobosit în laborator.

Numai prin generalizarea rezultatelor obținute din experiențe, s-a putut ajunge la formularea teoriilor noi.

Dacă experiențele au contribuit activ la descoperirea unor substanțe, la cercetarea propietăților lor și la formularea legilor chimiei, tot pe atît de necesare sînt experiențele pentru cei ce se inițiază în acest studiu, ca să-și însușească cunoștințele acumulate de secole de cercetări.

În trecut, studiul chimiei se făcea în școlile din țara noastră doar teoretic. Formulele erau scrise cu creta pe tablă și elevii le memorizau De-abia în anul 1908, s-a prevăzut în programa școlară efectuarea unor lucrări de laborator cu elevii din ultima clasă. Dar școlile nu erau înzestrate cu aparatură de laborator și cu substanțe chimice. Totuși, înaintașii noștri care au deschis noi drumuri în acest domeniu de știință executau cu elevii sau cu studenții lor, lucrări de laborator, străduindu-se să procure cele necesare și zbătîndu-se să convingă forurile conducătoare ale vremii despre necesitatea introducerii în școli a lucrărilor de laborator.

Astfel Petru Poni, în raportul pe care îl adresează Ministerului Instrucțiunii Publice la 10 decembrie 1878, demonstrează că pentru a

învăţa chimia, trebuie înainte de toate, un laborator. În raport, P. Poni scrie : „Fiecare fapt expus de profesor, fiecare propietate a corpurilor, fiecare lege, întreg cursul într-un cuvînt, trebuie demonstrat prin numeroase experienţe ; fără aceasta studenţii nu pot trage nici un folos din nomenclatura seacă ce li s-ar debita, ori cu cît de multă îngrijire şi ori cu cît de multă artă chiar". (C Simionescu şi M Petrovanu : „Figuri de chimişti români" Ed. Ştiinţifică, 1964, pag. 36)

În urma stăruinţelor lui P. Poni, a luat fiinţă un laborator într-o cameră a clădirii vechi a Universităţii.

Fiecare liceu de astăzi are mai mult spaţiu şi mai multă aparatură şi substanţe, decît avea acea cameră ce cu zgîrcenie a fost pusă la dispoziţia unei universităţi.

România socialistă a creat posibilitatea efectuării unui învăţămînt realist-ştiinţific, în strînsă legătură cu practica.

Lucrările de laborator ocupă un loc important între lecţiile de chimie, atît în lecţiile de predare, cît şi în cele de fixare sau de consolidarea cunoştinţelor şi ajută la formarea priceperilor şi deprinderilor practice.

Elevii înţeleg mai uşor şi exact cele comunicate de profesor, dar pot descoperi şi noi laturi ale fenomenelor, în timpul experienţelor de laborator.

Intuiţia, îmbinată cu activitatea practică, înlesneşte perceperea fenomenului, dezvoltă spiritul de observaţie organizată şi gîndirea logică, ajutîndu-i să treacă de la gîndirea concretă la gîndirea abstractă.

În acelaşi timp, realizarea experienţelor le dă satisfacţia creaţiei şi le dezvoltă imaginaţia, atrăgîndu-i spre acest domeniu de activitate, în care se pot realiza multe descoperiri, iar profesorul are posibilitatea să verifice în ce măsură elevii şi-au însuşit anumite cunoştinţe de chimie şi s-au familiarizat cu ele şi în ce măsură prezintă interes pentru acest vast domeniu de activitate.

Lucrările de laborator imprimă şi sedimentează în mintea elevilor cunoştinţele dobîndite. Prin ele se verifică şi se confirmă noţiunile dobîndite. Elevii văd cum sub privirea lor se realizează ceea ce au învăţat, si mt mirosul caracteristic al unor substanţe, le pipăie, au satisfacţia realizării.

Reprezentările şi cunoştinţele însuşite devin exacte conform realităţii obiective ; nu se mai strecoară nici o eroare ca atunci cînd doar şi-ar imagina un anumit fenomen sau o anumită substanţă. Astfel, cunoştinţele devin precise, concrete, trainice.

Lucrările de laborator au şi un mare rol educativ. Ele dezvoltă dragostea pentru cercetarea ştiinţifică, strîng şi încheagă colectivul, dezvoltă hărnicia, dragostea de muncă şi respectul pentru cei care aplică zi de zi în practică, în industrie sau în alte domenii cunoştinţele de chimie.

Ţinînd seama de volumul de cunoştinţe dobîndite de elevi în domeniul chimiei din clasa VII-a pînă în clasa a X-a, precum şi de gradul de dezvoltare intelectuală a elevilor, programa şcolară prevede pentru clasa a XI-a predarea chimiei organice.

Pentru o temeinică însuşire a cunoştinţelor de chimie organică sînt prevăzute la fiecare capitol o serie de lucrări de laborator şi demonstraţii.

Pentru efectuarea acestor lucrări, manualul dă explicaţii sub titlul de „Experienţe". Aceste explicaţii, privind modul de efectuare a experienţelor sînt clare şi urmărite cu atenţie, pot fi efectuate în laborator.

O serie de lucrări însă prevăzute în programă şi descrise în manual nu se pot efectua aşa cum sînt prezentate din următoarele motive:

1. Pentru unele experienţe, durata de efectuare depăşeşte numărul de ore ce sînt afectate studiului chimiei în liceu.

Astfel, sînt experienţe care necesită 3—5 ore. De exemplu: — oxidarea toluenului la acid benzoic; pentru efectuarea acestei experienţe, numai încălzirea durează două ore.

— obţinerea anilinei din nitro-benzen. Manualul descrie experienţa la pagina 126, recomandînd pentru durata experienţei 3—4 ore numai încălzirea.

Aceste experienţe în cadrul lucrărilor de laborator se pot efectua la facultatea de chimie, dar acolo programarea învăţămîntului este alta.

Este recomandabil ca experienţele efectuate în cadrul orelor de laborator să necesite un timp scurt, încadrîndu-se în ora rezervată pentru asemenea lucrări.

În felul acesta, trebuie avută în vedere şi o particularitate de vîrstă a elevilor din clasa a XI-a, care nu pot să aştepte cîteva ore lîngă o încălzire şi în acelaşi timp, respectarea şi recomandaţiile pedagogice asupra modului de împărţire şi folosire cît mai eficace a timpului pentru elevi.

2. Anumite experienţe prezentate în manual necesită o aparatură mai complicată, iar cele mai multe laboratoare din licee nu dispun de asemenea aparatură.

3. Laboratoarele liceelor nu dispun de anumite substanţe chimice pentru efectuarea unor experienţe arătate în manual, ca de exemplu ciclohexanol pentru obţinerea ciclohexenei (pag. 46), anhidrida acetică (experienţa de la pagina 129) folosită pentru prepararea acetanilidei.

Dacă unele experienţe nu pot fi efectuate, în schimb se pot efectua altele, care necesită un utilaj mai simplu şi substanţe ce se găsesc în laborator sau se pot procura.

De exemplu, după predarea lecţiei privind analiza substanţelor organice, se poate efectua o lucrare prin care elevii să determine compoziţia substanţelor organice şi anume, indentificarea carbonului, a hidrogenului cu sulfit sau tiosulfat de sodiu, indentificarea halogenilor prin proba Beilstein.

Experienţele de mai sus au un caracter de cercetare, contribuind la dezvoltarea gîndirii independente a elevilor şi le stimulează interesul.

Pentru efectuarea experienţei privind prepararea acetilenei, propun folosirea unei eprubete mai mari, cu spărtură în parte inferioară, fixată într-un stativ şi introdusă într-un cristalizor cu apă. În această eprubetă se pune carbid. În momentul în care se ridică eprubeta din apă, se întrerupe degajarea acetilenei.

Cauciucul este un produs de polimerizare a izoprenului (hidrocarbură nesaturată). Pentru a demonstra aceasta, se efectuează reacţia cauciucului cu halogenii. Se încălzeşte cauciucul într-o eprubetă astupată cu un dop prin care trece un tub de culegere, care se introduce în apă de clor sau de brom. Se constată decolorarea lor, deoarece cauciucul este un produs de polimerizare a unei hidrocarburi nesaturate.

Consider că pentru capitolul referitor la predarea hidrocarburilor aromatice, programa şcolară şi în conformitate cu aceasta manualul, prevăd puţine experienţe, deşi se pot efectua mai multe în legătură cu

aceste hidrocarburi, experienţe ce sînt necesare, avîndu-se în vedere importanţa hidrocarburilor aromatice în industrie.

La această temă sînt prevăzute doar două experienţe şi anume: oxidarea toluenului la acid benzoic, care aşa cum este prezentată în manual nu se poate executa, şi sublimarea naftalinei.

Dar se pot efectua mai multe experienţe în cadrul lucrărilor de laborator, în cursul cărora elevii pot face comparaţii asupra proprietăţilor chimice ale diferitelor hidrocarburi aromatice. (Acţiunea permanganatului de potasiu asupra benzenului şi a toluenului, bromurarea, nitrarea etc).

Tot în cadrul aceleiaşi teme elevii mai pot prepara benzen sulfonat de sodiu, precum şi hexaclorciclohexan, produşi folosiţi în industrie. Cu această ocazie, elevii, prin experienţe simple, înţeleg anumite procese ce au loc în industria chimică.

La tema alcooli sînt prevăzute două experienţe şi anume obţinerea etoxidului de sodiu şi a formaldehidei din metanol. În cadrul lucrării de laborator se mai pot face şi alte experienţe ca : oxidarea alcoolului etilic cu bicromat de potasiu, oxidarea alcoolului etilic cu permanganat de potasiu. Printre metodele de preparare ale alcoolilor, arătăm elevilor şi obţinerea etanolului prin fermentaţia zaharurilor. Pentru ilustrarea acestei metode industriale, elevii pot obţine printr-o experienţă destul de simplă alcolul etilic, prin procedeul fermentării glucozei sub acţiunea drojdei de bere.

Tot în legătură cu proprietăţile alcoolilor, se mai poate arăta că prin creşterea numărului de grupe hidroxilice în molecula de alcool, creşte gradul de ionizare al atomilor de hidrogen al acestor grupe. Polialcoolii au proprietăţi acide, deşi foarte slabe. Proprietăţile acide ale polialcoolilor nu se determină cu indicatori de culoare obişnuită, ci prin alte experienţe. De exemplu, au o mare tendinţă de a forma sărurile corespunzătoare, nu numai sub acţiunea metalelor alcaline, dar şi în reacţiile cu hidroxizii multor metale. Glicerina reacţionează cu hidroxidul de cupru, formînd gliceratul de cupru de culoare albastră, solubil în apă. Alcoolul etilic nu reacţionează cu hidroxidul de cupru, ceea ce dovedeşte că monoalcooli sînt puţin ionizaţi. Elevii, efectuînd aceste experienţe, îşi însuşesc conştient şi temeinic cunoştinţele referitoare la proprietăţile alcoolilor.

Deoarece experienţele prevăzute la tema amine nu pot fi efectuate, fie din cauza duratei prea mari, fie datorită lipsei de anumite substanţe, acestea pot fi înlocuite cu altele. Pe lîngă obţinerea clorhidratului şi a sulfatului de anilină, experienţe prevăzute în programa şcolară, elevii mai pot efectua şi experienţe privind oxidarea anilinei cu clorura de var (reacţia de recunoaştere a anilinei), clorat de potasiu, hipobromit de sodiu, bicromat de potasiu. Bicromatul de potasiu se poate folosi fie sub formă de soluţie, fie sub formă de cristale. În primul caz, oxidarea se produce foarte repede, obţinîndu-se anilina neagră, folosită pentru vopsirea fibrelor, un produs foarte rezistent faţă de acizi şi alcalii. În cazul cînd se folosesc cristale de bicromat de potasiu, elevii observă varietatea culorilor în funcţie de gradul de oxidare.

Lucrările de laborator pot fi efectuate şi în perioada recapitulării finale.

Pentru efectuarea acestor lucrări, elevii trebuie să posede materia în întregime şi au posibilitatea să-şi verifice în mod concret nivelul de pregătire.

Totodată, efectuarea acestor lucrări constituie primul pas, un pas modest pe măsura vîrstei și cunoștințelor elevilor, în domeniul cercetării științifice. Astfel se pot efectua lucrări privind indentificarea funcțiilor organice și anume :

1. Indentificarea dublei legături prin reacția de oxidare.
2. Indentificarea triplei legături prin :
   — reacția de decolorare cu permanganat de potasiu în mediu alcalin.
   — reacția de adiție a bromului.
   — formarea acetilurilor.
3. Indentificarea alcoolilor, prin următoarele metode :
   — mobilitatea hidrogenului din gruparea OH.
   — oxidarea alcoolilor.
4. Indentificarea fenolilor prin reacții de culoare, cu clorura ferică.

Aceste lucrări au drept scop verificarea cunoștințelor și deprinderilor însușite, a măsurii în care elevii se orientează în rezolvarea problemelor practice și de cercetare, precum și controlarea modului în care elevii aplică cele învățate.

Consider că înlăturînd din programa școlară și respectiv din manual anumite experiențe care nu pot fi efectuate și introducîndu-se unele experiențe ce se pot efectua, deși par mai modeste decît cele anterioare, se face totuși un pas înainte, pentru că sînt experiențe care practic se efectuează și nu rămîn doar în stadiul de a fi citate ca oricare alte explicații scrise cu litere mărunte în manual.

Propunerile prezentate în acest referat le-am făcut din dorința de a înlătura greutățile întîmpinate în efectuarea unor lucrări de laborator și am propus efectuarea cîtorva experiențe, apreciind că în felul acesta se poate îmbunătăți metoda de predare a chimiei la clasa a XI-a.

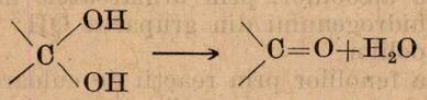
BIBLIOGRAFIE

1) *N. Ceaușescu* : Raport la cel de al X-lea Congres al P.C.R.
2) *D. Marchidan* : Lucrări practice de chimie
3) *O. Bostan* : Lucrări de laborator la chimie pentru clasa a VIII
4) *V. Necrasov* : Lucrări de chimie organică
5) *E. Partenie*, *N. Codreanu*, *N. Petrovici*, *N. Rădulescu* } Experiențe de chimie pentru licee
6) *C. Simionescu*, *N. Petrovanu* : Figuri de chimiști români
7) Revista de fizică și chimie, seria B, februarie 1965
8) Revista de fizică și chimie, seria A, ianuarie 1967
9) Revista de pedagogie, 1961

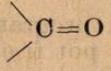
LUCRĂRI PRACTICE CE SE POT EXECUTA LA TEMA „FUNCȚIUNEA CARBONIL"

de prof. *ROMAN MARIA*, Constanța

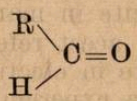
Două grupe hidroxil, legate de același atom de carbon formează o structură nestabilă :



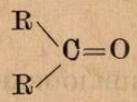
Moleculele cu o asemenea structură au tendința de a elimina apa și a da naștere unei grupe funcționale bivalente, gruparea carbonil:



Combinațiile conținînd grupa carbonil se împart în :
— Aldehide



și

— Cetone 

Aldehidele alifatice sînt puțin răspîndite în natură, se găsesc în cantități mici în unele esențe vegetale și acetaldehida se produce în cantități mici în timpul fermentației alcoolice.

Obținerea aldehidelor în laborator

Oxidarea alcoolilor.
a) Prepararea aldehidei formice :

$$2Cu + O_2 = 2\ CuO$$

$$CuO + CH_3{-}OH \longrightarrow Cu + H_2O + HCHO$$

Experiență : Se introduc 2—3 cm^3 de alcool metilic într-o eprubetă. Se potrivește o sîrmă de cupru la un dop de plută, astfel ca ea să pătrundă în alcool. Se scoate apoi, ca să se încălzească puțin la lampă pînă se oxidează. Cînd este înroșită se introduce în eprubeta cu alcool. Apare mirosul caracteristic al aldehidei formice, iar sîrma își recapătă strălucirea metalică.

Experiența este posibilă și cu alcool etilic pentru obținerea aldehidei acetice.

b) *Prepararea aldehidei acetice.*

Experiență : Se pun într-o eprubetă 2 cm^3 soluție concentrată de $K_2Cr_2O_7$ și se adaugă 1 cm^3 de H_2SO_4 concentrat. În amestecul cald se lasă să cadă picătură cu picătură cel mult 1 cm^3 de alcool etilic. Soluția se înverzește din cauza alaunului de crom ce se formează și se simte mirosul de mere verzi al aldehidei etilice care se volatilizează repede, deoarece fierbe la 21°C.

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{0} CH_3-CH=O + H_2O$$

Reacția de oxidare este :

$$2\ K_2Cr_2O_7 + 8\ H_2SO_4 = 2\ K_2SO_4 + 2\ Cr_2(SO_4)_3 + 8\ H_2O + 3\ O_2$$

Oxidarea cu $KMnO_4$ duce la formarea acidului acetic.

Formarea acetaldehidei se identifică după miros, dar și cu ajutorul reactivului Schiff, care se colorează în roșu violaceu.

Reactivul Schiff — Pararozanilina, soluție care conține 1 ml HCl și 1 g $NaHSO_3$ pentru decolorare.

Obținerea cetonelor în laborator

Cetonele alifatice saturate sînt de asemenea puțin răspîndite în natură, unele se găsesc în esențele de flori. Mai răspîndite sînt cetonele alifatice nesaturate și cele ciclice.

Acetona. Poate fi obținută prin încălzirea acetatului de calciu anhidru.

$$Ca(CH_3COO)_2 \longrightarrow CH_3-CO-CH_3 + CaCO_3$$

În cazul în care nu avem la dispoziție acetatul de calciu anhidru, acesta poate fi obținut prin dizolvarea în acid acetic a carbonatului de calciu evaporat și uscat într-o capsulă.

$$CaCO_3 + 2\ CH_3-COOH \longrightarrow Ca(CH_3-COO)_2 + CO_2 + H_2O$$

Experiență : Se introduc într-o eprubetă uscată 4—5 g de acetat de Ca uscat. Se încălzește eprubeta pînă ce sarea $[(CH_3-COO)_2Ca.2H_2O)]$ devine anhidră. După aceasta eprubeta se fixează la un stativ în poziție înclinată și se încălzește din ce în ce mai puternic.

După puțin timp de încălzire, substanța de culoare albă la început, începe să se înegrească (se carbonizează) și în acest timp se degajă din eprubetă un produs volatil cu miros caracteristic pătrunzător care este acetona $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$.

Pentru a colecta acetona, eprubeta cu acetat de calciu se astupă cu un dop prevăzut cu un tub de conducere, care se introduce într-o eprubetă de colectare în care se găsesc 2—3 cm^3 de apă.

Se lasă eprubeta cu acetat de calciu la flacără pînă ce în eprubeta de colectare se dublează volumul produsului.

Distilatul are o culoare galbenă și un miros puternic pătrunzător, de acetonă.

Proprietățile grupei carbonil.

Primul termen al seriei aldehidelor — formaldehida — este gazoasă la temperatura obișnuită.

Deoarece polimerizează foarte ușor, prin evaporare în vid, se obține paraformaldehida :

$$CH_2=O+CH_2=O+CH_2=O \longrightarrow -CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-$$

Formaldehida se conservă și se utilizează de obicei sub formă apoasă — soluție de 40% numită formol.

Aldehida formică

Experiență : Se introduce o vergea de fier încălzită, într-o capsulă cu aldehidă formică. Apar fulgi asemănători cu fulgii de zăpadă.

Elevilor li se pot pune la dispoziție eșantioane cu aldehide și cetone existente în laborator, pentru demonstrarea stării de agregare, mirosului, solubilității etc.

Aldehidele sînt mai reactive ca cetonele.

Reacții comune aldehidelor și cetonelor.

Reacțiile de adiție cu $NaHSO_3$:

Se pregătesc 3 eprubete : 2 ml acetaldehidă, benzaldehidă și cetonă. În fiecare se adaugă 3—4 ml soluție proaspătă saturată de sulfit acid de sodiu.

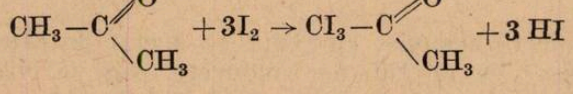
Eprubetele se încălzesc ușor și se răcesc în apă cu gheață. Frecînd pereții eprubetei cu o vergea de sticlă, se observă cum se formează un precipitat alb, de combinație bisulfitică a aldehidei respective.

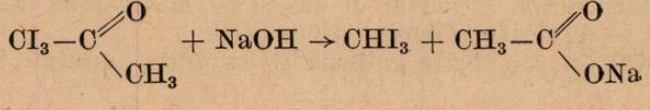
Obținerea iodoformului din aldehidă acetică și acetonă.

Se introduc într-o eprubetă curată 2—3 cm^3 soluție diluată de aldehidă acetică sau acetonă, peste care se adaugă 1—2 cm^3 soluție de iod (2 g iod în soluție KI 5%)

Iodul colorează soluția. Se picură NaOH sol. 5% pînă ce dispare culoarea.

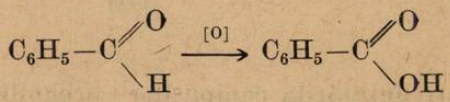
După puțin timp se observă că în eprubetă se formează și se depune un precipitat de culoare gălbuie, cu miros puternic, caracteristic, neplăcut, datorită iodoformului.





Reacții specifice — oxidarea

Aldehidele sînt foarte sensibile la oxidare în soluție apoasă, sub influența unui agent de oxidare (amestec sulfocromic, permanganat de K, etc.)



Într-o eprubetă se introduc 0,5 ml benzaldehidă (sol. apoasă alcalinizată) și 4—5 ml sol. 1% $KMnO_4$. Amestecul se încălzește pînă nu se mai simte mirosul de benzaldehidă, se formează un precipitat brun de MnO_2.

Se adaugă cîteva picături de etanol pentru decolorarea excesului de $KMnO_4$. Amestecul încă fierbinte se filtrează repede printr-un filtru curat.

Filtratul se acidulează cu HCl. Se separă cristale de acid benzoic, rezultat prin oxidarea benzaldehidei.

Fiind atît de ușor oxidabile, aldehidele sînt reducători puternici.

Ele reduc sărurile de argint, aur, etc. pînă la metale, soluția Fehling pînă la Cu_2O. Aceste reacții sînt foarte sensibile, de aceea sînt folosite ca reacții de recunoaștere.

Experiență : Reacția aldehidelor cu $AgNO_3$.

Într-o eprubetă curată (spălată cu o soluție alcalină și apoi cu apă distilată) se introduc 3 cm^3 de soluție 2% de $AgNO_3$ în care se picură soluție foarte diluată de amoniac în apă distilată pînă la dispariția precipitatului de Ag_2O format.

Se adaugă apoi 3—4 cm^3 soluție de aldehidă formică și se încălzește ușor eprubeta într-un pahar cu apă caldă sau pe baia de apă; apare oglinda de argint.

Reacțiile au loc astfel :

$$Ag_2O + 4\,NH_3 + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]OH$$

$$2\,Ag[(NH_3)_2]OH + H_2C = O \rightarrow 2Ag + 4\,NH_3 + H_2O + HCOOH$$

Reducerea soluției Fehling

Reactivul Fehling este format din două soluții A și B.

Soluția A = 3,5 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ în 50 cm^3 apă distilată

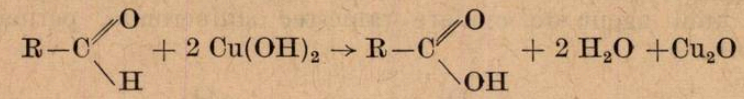
Soluția B = conține 17,3 g tartrat de Na și K și 6 g NaOH în 50 cm^3 apă distilată.

Soluțiile se păstrează separat, bine închise și ferite de lumină, ele amestecîndu-se în momentul folosirii.

Se pun într-o eprubetă cca. 2 cm^3 din soluția A și cca. 2 cm^3 din soluția B.

Se agită bine și se obține un amestec de culoare albastru-închis. Se adaugă peste acest amestec 2 cm^3 soluție de aldehidă acetică și se agită. Se încălzește apoi eprubeta. În eprubetă dispare culoarea albastră și reapare culoarea roșie cărămizie datorită Cu_2O care s-a format.

La amestecarea soluțiilor A, B se formează: $CuSO_4 + 2\,NaOH = Na_2SO_4 + Cu(OH)_2$ care reacționează cu:



Întrebuințările compușilor carbonilici

Reacția dintre aldehida formică și fenol: Se fierbe o soluție de aldehidă formică cu fenol — se formează o substanță plastică — bachelita.

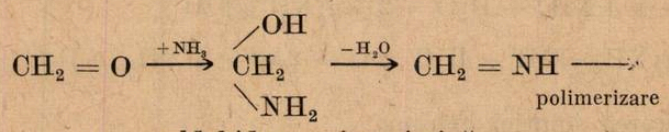
Într-o eprubetă se pune 1 g de fenol în stare solidă și 4 cm^3 soluție CH_2O 40%. Se adaugă 1 cm^3 amoniac care are rol de catalizator. Se amestecă bine și se încălzește pe o baie de apă. După 10 minute se depune un precipitat de culoare roșiatică care prin răcire se întărește. Dacă în loc de amoniac se folosește HCl — precipitatul are o culoare violet.

Precipitarea proteinelor cu formaldehida

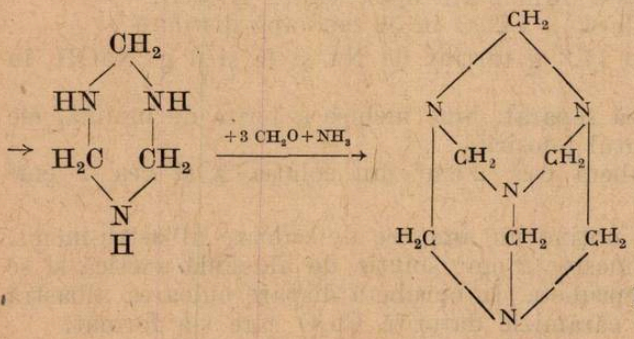
Într-o eprubetă se pun volume egale de cazeină + aldehidă formică, cîte 2 cm^3 și se lasă 15—20 minute în repaus. Se depune treptat un precipitat. Pe această bază se formează substanța plastică — galalit

Obținerea $N_4(CH_2)_6$:

Într-o capsulă de porțelan se introduc 10 ml soluție de formaldehidă (3—4%) și se adaugă sub amestecare o soluție de 20% de NH_3 pînă ce lichidul miroase a amoniac. Amestecul se încălzește pe o sită de azbest (dacă apare precipitatul, lichidul trebuie filtrat). Se amestecă pînă lichidul este evaporat. În capsulă rămîne un reziduu (urotropina) dezinfectant și întrebuințat la fabricarea unor rășini sintetice.



aldehid-amoniac imină



hexametilen tetramină (urotropină)

ANALIZA CALITATIVĂ ELEMENTARĂ ORGANICĂ

de prof. *MOSCOVICI HEVET*, Constanța

Substanțele organice conțin ca element principal carbonul și alături de el mai întîlnim H, O, N, S, halogeni, P, unele metale etc.

Pentru a putea efectua o analiză calitativă va trebui distrusă molecula organică și elementele respective transformate în substanțe anorganice simple, care apoi vor fi identificate după metode clasice ale chimiei calitative anorganice.

Identificarea carbonului și hidrogenului :

Se amestecă 0,2 g substanță cu 2 g (exces) de oxid cupric.

Amestecul se introduce într-o eprubetă uscată greu fuzibilă, astupată cu un dop prin care pătrunde un tub de sticlă îndoit. Capătul liber al tubului se introduce într-o altă eprubetă care conține apă de barită (sau apă de var). Se încălzește treptat eprubeta care conține amestecul. Dacă substanța conține C, se va degaja CO_2 care va tulbura apa de var. Pe părțile reci ale eprubetei și în tub, se depun picături de apă rezultate din oxidarea hidrogenului din substanța organică, de către CuO. C și H din molecula substanței organice se oxidează în prezența CuO, el reducîndu-se la Cu metalic, după următoarele ecuații :

$$C + 2\,CuO = CO_2 + 2\,Cu$$

$$H_2 + CuO = H_2O + Cu$$

Identificarea azotului, sulfului și halogenilor :

Identificarea acestor elemente se face într-o operație continuă, lucrînd astfel :

Într-un tubușor de sticlă cu diametrul de 8—10 mm. și lungimea de aproximativ 8 cm închis la unul din capete în formă de balonaș, se introduc cîteva centigrame de substanță și un grăunte de sodiu metalic, neoxidat și uscat.

Tubușorul se încălzește la o flacără mică pînă ce se observă o incandescență în tub, după care se continuă încălzirea la o flacără mare pînă ce tubușorul devine roșu. Se aruncă așa fierbinte într-un pahar care conține 15—20 ml apă distilată. Tubușorul se va sparge, iar substanța formată în urma calcinării se va dizolva. Se filtrează soluția pentru a o separa de C și de bucățelele de sticlă.

În această soluție se identifică azotul, sulful și halogenii.

1. Identificarea azotului

Se tratează 2 ml din soluția filtrată cu cîteva cristale de sulfat feros, se adaogă 2—3 picături de clorură ferică și se încălzește la fierbere. Se acidulează cu HCl diluat și se mai aduagă 2—3 picături de

$FeCl_3$. Dacă substanța conține mult azot în moleculă, se observă imediat formarea precipitatului albastru de Berlin. Dacă substanța conține puțin azot, va apărea o colorație verde-albăstruie și numai după cîteva ore se va depune pe fundul eprubetei precipitatul albastru.

Au loc următoarele reacții :

C și N din substanță organică se combină cu Na prin calcinare și formează :

$N_2 + 2\,C + 2\,Na \longrightarrow 2\,NaCN$. Cianura formată reacționează cu $FeSO_4$ dînd : $2\,NaCN + FeSO_4 \rightarrow Fe(CN)_2 + Na_2SO_4$

Cianura feroasă va da apoi cu excesul de cianură, ferocianura de sodiu (hexacianferitul de sodiu).

$$Fe(CN)_2 + 4\,NaCN \longrightarrow Na_4\,[Fe^{+2}(CN)_6]^{+4}$$

Hexacianferitul de sodiu în prezența ionilor ferici formează albastrul de Berlin.

$$3\,Na_4[Fe(CN)_6] + 4\,Fe^{+3}Cl_3 \longrightarrow Fe_4^{+3}\,[Fe^{+2}(CN)_6^-]_3^{-4} + 12\,NaCl.$$

ferocianură ferică — albastru de Berlin

2. Identificarea sulfului

Dacă substanța de analizat conține S în moleculă, în urma combustiei cu sodiu metalic se va forma sulfura de sodiu.

$$2\,Na + S \longrightarrow Na_2S$$

Sulful din soluția de sulfură se identifică prin următoarele reacții :

1. Reacția cu acetat de plumb : la 2 ml de soluție se adaugă o soluție de acetat de Pb. Formarea unui precipitat negru de sulfură de Pb indică prezența sulfului.

$$Na_2S + Pb(CH_3-COO)_2 \longrightarrow PbS + 2\,CH_3-COONa$$

3. Identificarea halogenilor

Dacă substanța de analizat conține halogen în moleculă, în urma combustiei se va forma halogenura de Na.

$$X_2 + 2\,Na = 2\,NaX$$

Putem avea următoarele cazuri :

a) Substanța de analizat nu conține azot și sulf în moleculă. Atunci se iau din soluția filtrată 2 ml se acidulează cu HNO_3 și se tratează cu soluție de $AgNO_3$.

Formarea precipitatului de halogenură de Ag indică prezența halogenului. Natura halogenului ne este indicată de culoarea și solubilitatea precipitatului în NH_4OH.

b) Dacă substanța de analizat conține azot sau sulf în moleculă se va proceda astfel :

— Se iau 2 ml soluție, se acidulează cu H_2SO_4 și se fierbe cîteva minute. Se diluează soluția și se adaugă $AgNO_3$. Formarea halogenurii de Ag indică prezența halogenilor.

$$NaX + AgNO_3 = AgX + NaNO_3$$

Dacă substanța conține azot în moleculă, la combustie, se formează NaCN care dă cu ionii de Ag un precipitat de cianură de argint foarte asemănător cu cel de clorură de argint și care ar induce în eroare.

Prin acidulare cu H_2SO_4 se formează HCN care fiind volatil se îndepărtează prin fierbere.

Dacă substanța conține sulf, la combustie, se formează Na_2S care cu $AgNO_3$ dă sulfura neagră de Ag și se împiedică observarea halogenurii de Ag. Și în acest caz, prin acidulare cu H_2SO_4 se formează H_2S care prin încălzire se îndepărtează.

Proba Beilstein — este o metodă de identificare a halogenilor pe cale uscată.

O sîrmă de cupru se oxidează în flacăra oxidantă a unui bec și apoi se introduce în alcool metilic. Alcoolul se oxidează la aldehidă, iar sîrma rămîne curată. Se încălzește apoi sîrma pînă ce se înegrește în flacăra oxidantă. După ce s-a răcit se ia puțină substanță se încălzește cu atenție în flacăra incoloră a becului. Substanța se topește, se aprinde și arde cu o flacără luminoasă ce se colorează în verde, datorită halogenurii de cupru volatilă (cînd substanța conține halogen.)

EXPERIENȚE CARE SE POT EFECTUA LA CAPITOLUL „HIDRAȚI DE CARBON"

de prof. *VALERIA ȚUȚUIANU*, Constanța

Considerațiuni generale.

Zaharidele sînt substanțe deosebit de importante pentru viața plantelor și animalelor, în ale căror organisme se găsesc.

Prin metode simple ele pot fi extrase sau preparate din produșii naturali. În ceea ce privește recunoașterea lor, se pot indica numeroase reacții de culoare, care însă în general nu sînt specifice pentru un anumit zahar.

În cele ce urmează se vor vedea cîteva metode de preparare și o serie de reacții caracteristice pentru clasa zaharidelor.

1. — Prepararea glucozei din amidon

Într-un pahar se introduc 100 ml apă și cîteva picături de acid sulfuric concentrat. Soluția acidulată se încălzește la fierbere și se adaugă un terci de amidon pregătit dinainte, continuînd încălzirea. Prezența amidonului se încearcă luînd cu o pipetă din lichidul care fierbe, se introduce într-o eprubetă cu puțină apă rece și o picătură de soluție de iod. Dacă la rece apare culoarea albastră înseamnă că amidonul încă nu a hidrolizat, dacă apare culoarea brună înseamnă că amidonul s-a hidrolizat pînă la forma de dextrină, iar dacă nu apare nici o culoare înseamnă că hidroliza amidonului s-a terminat. A avut loc următoarea reacție:

$$/C_6H_{10}O_5/n + nH_2O = n\ C_6H_{12}O_6$$

La soluția obținută se adaugă pulbere de $CaCO_3$ în exces pentru neutralizarea acidului, precipitatul se filtrează printr-un filtru curat, iar cu soluția obținută vom efectua experiențe de recunoaștere a glucozei.

2. — *Prepararea glucozei prin fermentație alcoolică.*

Într-un balonaș se face o soluție dizolvînd circa 20 grame glucoză în 100 ml apă călduță. Se adaugă un terci de drojdie de bere în apă călduță, se închide cu un dop prin care trece un tub de culegere al cărui capăt exterior pătrunde într-o eprubetă cu apă de var; după puțin timp în balonaș se formează o spumă prin degajarea bioxidului de carbon, care se recunoaște prin tulburarea apei de var, iar prezența etanolului se simte prin miros, la sfîrșit după ce se scoate dopul. Ecuația chimică:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$$

3. — *Extracția glucozei din fructe.*

Într-un tifon se presează fructe zemoase. Zeama obținută se filtrează, se adaugă puțină apă și se fierbe cu cărbune de oase pentru a se decolora. Se filtrează din nou, iar în soluția obținută identificăm glucoza.

4. — *Determinarea proprietăților fizice ale glucozei.*

Într-o eprubetă se introduce puțină glucoză, se examinează aspectul exterior, starea solidă cristalină, culoare albă, apoi se adaugă apă și se constată solubilitatea glucozei.

5. — *Verificarea compoziției glucozei și zahărului.*

Într-o eprubetă se introduce puțină glucoză sau zahăr și se încălzește. La început se topesc, apoi se închid la culoare trecînd prin bruncaramel, apoi continuînd încălzirea, în cărbune, iar vaporii de apă care ies din eprubetă pot fi condensați pe o placă de sticlă așezată deasupra eprubetei la o mică distanță. În compoziția glucozei cît și a zahărului intră carbonul, oxigenul și hidrogenul.

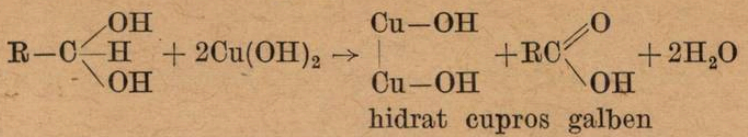
Caracterul reducător al glucozei.

Considerații teoretice. Gruparea funcțională carbonilică liberă care se găsește în structura zaharidelor reducătoare, determină caracterul lor care se verifică prin reacțiile specifice de reducere. Mecanismul acestor reacții se explică astfel: în soluție, funcțiunea carbonil aldehidică se hidratează, adiționînd o moleculă de apă la legătura dublă a funcției aldehidice. În prezența unor acceptori, adică a unor substanțe care au o mare afinitate pentru hidrogen, gruparea aldehidică se dehidrogenează, trecînd în acidul organic respectiv, iar receptorul se reduce.

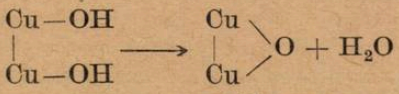
6. — O soluție de glucoză prin încălzire cu o soluție alcalină diluată se colorează în galben-brun.

7. — Dacă se amestecă o soluție de glucoză cu cîteva picături de hidroxid alcalin și soluție de Cu SO_4 și se încălzește la fierbere, precipită întîi hidroxidul cupros galben, apoi oxidul cupros roșu.

Ecuațiile chimice corespunzătoare sînt :

I. 

hidrat cupros galben

II. 

oxid cupros roșu

8. — *Reducerea soluției Fehling.*

Se amestecă 1 ml soluție Fehling I cu 1 ml soluție Fehling II. Se diluează cu un volum dublu de apă se tratează cu 1 ml soluție de glucoză și se încălzește la fierbere. Precipită oxidul cupros roșu. Ecuația chimică este identică celei arătate la punctul 7.

— Soluția Fehling dă o mai mare stabilitate soluției sărurilor de cupru, prin formarea complexului care pune însă în libertate hidroxidul de cupru, care reacționează apoi ca în ecuațiile arătate.

9. — *Reducerea sărurilor de argint.*

Se prepară separat o soluție de concentrație 10% azotat de argint și o soluție de concentrație 10% hidroxid de sodiu. Se amestecă cîte 5 ml din cele două soluții și se adaugă picătură cu picătură hidroxid de amoniu de concentrație 20%, pînă se dizolvă complet oxidul de argint format. Peste această soluție se adaugă 2 ml soluție de glucoză de concentrație 25% și se agită. O slabă încălzire poate accelera reacția. Mecanismul reacției :

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2\,[Ag(NH_3)_2OH]$$

$$2[Ag(NH_3)_2]OH + R-C(=O)-H \rightarrow 2Ag + 4NH_3 + H_2O + R-C(=O)-OH$$

10. — *Reacții de culoare specifice cetonelor.*

— Cîteva grame de fructoză se amestecă cu puțină rezorcină și se se adaugă 10—15 ml soluție normală de acid clorhidric. Eprubeta se introduce într-un pahar cu apă care fierbe, timp de 10 minute, după care apare o colorație roșie.

Se face o soluție din 20 ml acid sulfuric și 75 ml alcool. La 10 ml din acest amestec se adaugă cîteva cristale de fructoză și 2—3 picături de soluție alcoolică de alfa-naftol de concentrație 5%. Se încălzește pe o baie de apă sau se introduce eprubeta într-un pahar cu apă care fierbe. După 2—3 minute apare o colorație violetă.

DIZAHARIDE

Pentru verificarea proprietăților fizice cît și a compoziției chimice a zahărului se procedează într-un mod identic cu experiențele 4—5 de la glucoză.

11. — *Hidroliza zahărului.*

— Se ştie că zaharoza este formază din două molecule de hexoze şi anume glucoză şi fructoză. Prin hidroliză acidă, se poate desface în glucoză, care se poate separa, şi în fructoză care rămîne în soluţie. În acest scop vom efectua următoarea experienţă :

Se face un amestec de 150 ml alcool şi 6 ml HCl concentrat în 6 ml apă distilată. Încălzind amestecul într-un pahar la circa 50°C se adaugă agitînd continuu 50 g zahăr fin pulverizat. Prin răcire se separă glucoza sub forma unei răşini vîscoase, iar fructoza rămîne în soluţie.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2\,C_6H_{12}O_6$$

12. — *Prepararea zaharatului de calciu.* Pentru a arăta acţiunea neutralizantă a zahărului asupra hidroxidului de calciu se tratează o soluţie de zahăr cu apă de var. Apare un precipitat alb de zaharat de calciu.

POLIZAHARIDE

13. — *Obţinerea amidonului din cartofi sau din cereale.*

Amidonul se poate obţine prin raderea unui cartof sau dacă se frămîntă o cocă sub un curent de apă la robinet. deasupra unui site aşezate pe un cristalizator. Se observă la fundul cristalizatorului amidonul antrenat de curentul de apă.

14. — *Identificarea provenienţei amidonului.* Pe patru lamele de microscop se pune amidon de cartofi, grîu, orez, porumb, se adaugă o picătură de apă şi se aşează deasupra, o altă lamelă. Preparatele respective se privesc la microscop şi se constată aspectul diferit al granulelor de amidon după planta din care provin.

15. — *Solubilitatea amidonului.* Se încearcă solubilitatea în alcool, eter şi apă, la rece şi se constată insolubilitatea amidonului. Amestecul de apă şi amidon se toarnă într-un pahar cu apă clocotită. Amidonul se umflă şi devine lipicios, rezultînd scrobeala sau cleiul de amidon care se foloseşte la lipit, la apretarea rufelor, în industria ţesăturilor şi a hîrtiei.

16. — *Identificarea amidonului.* Într-o eprubetă cu apă punem puţin amidon şi încălzim pînă ce se umflă, apoi răcim eprubeta şi adăugăm cîteva picături de soluţie de iod. Apare culoarea specifică albastră, care dispare la cald şi reapare la rece.

17. — *Hidroliza amidonului în mediu acid.*

Într-o eprubetă se amestecă puţin amidon cu apă distilată şi cîteva picături de soluţie diluată de acid sulfuric şi se fierbe 10—15 minute, apoi se ia din amestec cu o pipetă şi se adaugă la o soluţie diluată de iod. Dacă apare culoarea albastră se continuă fierberea, iar dacă nu apare se răceşte eprubeta şi se adaugă praf de carbonat de calciu pînă ce nu se mai produce efervescenţa. Precipitatul format se separă prin filtrare, iar cu soluţia obţinută se efectuează reacţii specifice aldohexozelor.

18. — *Solubilitatea celulozei.* În trei eprubete se pune cîte puţină vată şi se adaugă într-una apă, în alta alcool şi în a treia soluţie de hidroxid tetraminocupric/reactiv Schweizer/. Se constată că numai în cea de a treia eprubetă vata s-a dizolvat. Adăugăm în această eprubetă puţin

acid clorhidric şi constatăm precipitarea celulozei, fenomen pe care se bazează folosirea celulozei în industria mătăsii artificiale.

Reactivul Schweizer se prepară astfel: într-o eprubetă punem puţină soluţie de sulfat de cupru la care adăugăm soluţie de hidroxid de sodiu pînă cînd nu se mai formează precipitat. Se filtrează precipitatul, se ia de pe hîrtia de filtru cu o spatulă de sticlă şi se introduce într-o eprubetă în care se adaugă soluţie de amoniac, picurînd, pînă s-a dizolvat tot precipitatul. Se obţine o soluţie albastră de hidroxid tetraminocupric: $[Cu(NH_3)_4] (OH)_2$

19. — *Hidroliza celulozei în mediu acid.*

Într-o eprubetă se introduc 5 ml soluţie de acid sulfuric de concentraţie 70% şi adăugăm bucăţele de vată agitînd mereu. Celuloza se dizolvă. Introducem apoi eprubeta într-un pahar cu apă care fierbe pînă cînd soluţia se îngălbeneşte pînă la brun.

Decantăm conţinutul eprubetei într-un pahar şi adăugăm 10 ml soluţie de hidroxid de calciu de concentraţie 60%. Soluţia obţinută o diluăm cu puţină apă distilată şi efectuăm cu ea reacţii specifice aldohexozelor.

20. — *Prepararea nitratului de celuloză.*

Într-o capsulă de porţelan se prepară un amestec nitrant, dintr-o parte acid azotic concentrat şi două părţi acid sulfuric concentrat. După răcirea amestecului se introduce în capsulă o bucată de vată şi se lasă cîteva secunde după care se scoate cu o spatulă de sticlă şi se introduce într-un pahar cu apă. După spălare se usucă în foiţe de hîrtie de filtru, apoi o bucăţică din ea se pune pe o cărămidă şi de la distanţă se atinge cu o aşchie aprinsă. Vata se aprinde şi arde cu flacără. Celuloza s-a transformat în nitrat de celuloză, foarte exploziv. Se lucrează cu precauţie şi numai de către profesor.

Datorită faptului că pentru capitolul „Hidraţi de carbon" sînt afectate, conform programei, 9 ore, consider că o bună parte din experienţele descrise mai sus se pot efectua demonstrativ în orele de predare, iar cele care necesită ceva mai mult timp sau o parte din reacţiile de se cunoaştere se pot efectua într-o oră de lucrări frontale cu elevii, mai ales că sînt necesare substanţe uşor de procurat.

CARACTERIZAREA MERCEOLOGICĂ PRIN EXAMENUL DE FLUORESCENŢĂ A UNOR PIGMENŢI UZUALI

1. Conf. *Mihai Popovici* ISE Bucureşti
2. Conf. dr. *Alex. Dan Petrescu* Inst. ped. Piteşti
3. Lect. *Alex. Redeş* ISE Bucureşti
4. Lect. *Ion Atanasie* " "
5. Asist. *Elena Armăsar* ISE Bucureşti
6. Cercet. ştiinţ. *Elena Popovici* Inst. cercet. ped. Buc.

I. Introducere

Examenul substanţelor minerale folosite ca pigmenţi pentru vopsele sau ca materiale de umplere pentru amestecul de cauciuc, pasta de hîrtie, mase plastice etc. poate prezenta în anumite cazuri un interes sigur.

Prin examenul de fluorescență a pigmenților, aceștia se pot uneori diferenția rapid. Se pot face anumite distincții între diferiți pigmenți cu compoziții diferite, sau cu aceeași compoziție, însă obținuți prin diferite tehnici de fabricație, ori avînd diferite grade de puritate.

Însă din cauza slabei luminanțe notate, metoda de cercetare a pigmenților prin examenul fluorescenței trebuie abordată cu circumspecție.

Pigmenții colorați uzuali (culorile de crom, plumb, ultramarinul...) sînt în genere puțin fluorescenți.

Pigmenții albi prezintă fluorescențe slabe cu excepția albului de zinc (Kirchof 1928) (1) sau a litoponurilor.

Kirchhof dă pentru 6 probe de oxid de zinc, fluorescența avînd culori cu totul diferite, galben, galben ocru, brun, roz. Pentru oxidul de calciu impur fluorescența: brun-cacao, creta-brun cafea; oxidul de magneziu — verde-albastru slab; carbonatul de magneziu-violet; caolinul brun de cafea.

După Morris (2) — 1934 — mărimea particulelor pigmenților influențează culoarea fluorescenței. Amestecurile de oxid de zinc cu uleiurile groase pot forma compuși cu fluorescențe diferit colorate.

Din literatura de specialitate, reiese că fluorescența prezentată de pigmenții minerali sub excitația lor cu raze ultraviolete filtrate (lumină Wood) a fost obiectul unor cercetări în legătură mai ales cu indicii de calitate ai produselor.

Unii pigmenți albi prezintă fluorescențe remarcabile, așa cum sînt oxidul de zinc și litoponul. Ceilalți pigmenți, precum albul de plumb, albul de titan, albul de barită, carbonatul de plumb precipitat, rămîn întunecați cînd sînt iradiați cu raze ultraviolete.

În literatură, nu se dau indicații mai precise, nu se arată decît culoarea luminiscenței determinată organoleptic. Nu se dau relații cantitative. Nu se arată decît în mod întîmplător în cîteva probe de pigmenți, intensitatea fluorescenței, iar spectrul fluorescenței nu se indică nici pentru probele de pigmenți puternic fluorescenți.

II. Scopul lucrării

Ne-am propus a studia fluorescența pigmenților minerali albi și a stabili relațiile între fluorescență și însușirile de calitate, respectiv valoarea de întrebuințare a acestora. Anume, ne-am propus a cerceta luminiscența pigmenții sub razele ultraviolete filtrate (lumină Wood) de 365 nanometri, urmărind:

1. Culoarea pigmentului în lumina normală a zilei;

2. Culoarea fluorescenței, excitată de razele ultraviolete filtrate în pigmenții comerciali ca atare;

— A unor pigmenți preparați în laborator și avînd starea de puritate maximă;

— A pigmenților în amestec;

— A pigmenților supuși la acțiunea diverșilor factori (agenți fizici sau chimici).

3. Intensitatea relativă a fluorescenței (luminanța) probei de pigment, în raport cu luminanța pigmentului etalon (oxid de zinc purisim, liber de urme de mangan și de o finețe granulară de 1—10 micrometri);

4. Spectrul de fluorescență pentru probele care au fluorescențe foarte puternice.

5. Factorii de reflexie ai pigmenților, atît pentru razele spectrului vizibil cît și pentru razele ultraviolete.

6. Factorul de fluorocromare al pigmenţilor albi nefluorescenţi prin adăugarea de substanţe organice fluorescente.

7. Extincţia fluorescenţei pigmenţilor în amestec cu un pigment puternic fluorescent, cu un colorant puternic fluorescent sau a 2 ori mai mulţi pigmenţi luminiscenţi.

III. Metode de cercetare

S-a făcut examenul pigmenţilor în razele ultraviolete filtrate (lumină Wood) pentru a stabili:

1. Culoarea de fluorescenţă cu ajutorul etaloanelor fluorescente şi al indexului cromatic al fluorescenţelor;

2. Luminanţa (intensitatea luminoasă) cu ajutorul fluorometrului fotoelectric;

3. Spectrul de fluorescenţă pentru pigmenţii care au fluorescenţe foarte puternice.

IV. Aparatura

S-au folosit: lampa de cuarţ analitică „Hanau", lampa de raze ultraviolete filtrate „HPW Philips 125 W", dotată cu filtru de sticlă neagră Wood cu oxid de nichel, fluorometrul fotoelectric şi spectroscop.

V. Concluzii asupra cercetării fluorescenţelor pigmenţilor minerali albi

Din observaţiile noastre asupra fluorescenţei a 87 de probe de pigmenţi şi substanţe diverse care se utilizează la aplicarea pigmenţilor, reies următoarele concluzii:

1. Majoritatea pigmenţilor anorganici cum sînt: $CaCO_3$, Pb_3O_4, Cr_2O_3, TiO_2, litopon etc., au fluorescenţe, în general, slabe sau foarte slabe, fiind obscure.

2. Oxidul de zinc, face excepţie şi are o puternică fluorescenţă cu nuanţe galben-verde „canar", ca fluorescenţa lactoflavinei. Diferenţierea şi specificarea fluorescenţei se face spectroscopic.

3. Fluorescenţa oxidului de zinc pur (99,99%), liber de mangan şi de fier, avînd o fineţe granuloscopică de ordinul 0,5—1 nanometri, este foarte puternică, prezentînd o luminozitate mare (1 = 100 faţă de etalonul de luminanţă 1 = 1000 a etalonului de uranină). Are o nuanţă vie galben-verzui „canar" ca a lactoflavinei.

4. Diferitele tipuri comerciale de oxid de zinc au fluorescenţe a căror culoare şi intensitate variază mai ales în funcţie de 2 factori: a) puritatea substanţei şi b) fineţea granulozităţii.

Prezenţa de mangan în proporţii mai mari de 0,001% micşorează intensitatea fluorescenţei şi variază culoarea spre cenuşiu.

Granulozităţi cu dimensiuni mai mari de 0,1 micrometri sau în grupări de particule, formînd agregate mai mari de 5—10 micrometri slăbesc fluorescenţa.

Oxizii de zinc, care cuprind ca impurităţi compuşi de mangan sau de fier de la 1,2% în sus, sînt puţin fluorescenţi, prezentînd o fluorescenţă, (luminiscenţă) în general cenuşie, gălbuie slabă.

Oxizii de zinc, cu fineţe de peste 0,1 micrometri sau cu particule fine sub 0,1 micrometri, dar formînd agregate aglomerate au o luminiscenţă gălbuie verzuie, în general slabă.

Amestecul de oxid de zinc pur, fluorescent, cu o altă substanţă, organică, puternic fluorescentă, în speţă roşu de rodamină B, produce extincţia simultană reciprocă a substanţelor din amestec.

5. O serie de pigmenți albi cu fluorescență slabă, precum sînt: $CaCO_3$, $BaSO_4$, Al_2O_3, TiO_2, în amestc cu anumiți coloranți puternic fluorescenți ca: rodamina S, tripaflavina dau în ultraviolet, puternice fluorescențe vizibile pînă la diluții de ordinul 1/100, 1/1000, 1/10.000 1/100.00 și chiar 1/1000000, primele 4 diluții sînt utilizabile drept pigmenți fluorescenți pentru o serie de aplicații industriale (iluminat de alamă), de asemenea în scenografie, publicitate etc.

Utilizarea examenului de fluorescență al pigmenților este prețioasă în unele cazuri, exemplu: oxidul de zinc, avînd o fluorescență cu mare intensitate relativă (i = 90 spre i = 100), deci o mare puritate, fără urme de mangan, mai ales, și totodată avînd o mare finețe granulară, este indicat ca agent activ pentru vulcanizarea cauciucului.

6. Fluorescența vopselelor este influențată de fluorescența, absorbția, reflexia și de compoziția chimică a lianților și plastifianților care intră în alcătuirea vopselelor.

Factorul de reflexie a pigmenților pentru razele ultraviolete este foarte ridicat pentru unii pigmenți albi și, datorită acestei reflexii, vopselele, preparate cu ei, sînt durabile, filmul nu crapă și obiectele finisate cu astfel de pigmenți sînt bine protejate contra radiațiilor ultraviolete din lumina solară cît și din alte surse.

Valori ridicate ale factorului de reflexie prezintă sulfatul de bariu, albul de plumb, oxidul de zinc, litoponul și TiO_2.

Examenul de fluorescență ajută la analiza unor amestecuri de pigmenți și are însemnătate la fabricarea vopselelor și la utilizarea acestora.

7. Extincția fluorescenței pigmenților. Fluorescența unor pigmenți, ca litopoanele, dispare prin iradiație. Numai litopoanele recent fabricate prezintă fluorescențe remarcabile și distincte.

Un amestec de 2 sau mai mulți pigmenți puternic fluorescenți prezintă fluorescențe slabe sau foarte slabe, cu minime ducînd spre extincție Exemple: fluorescența amestecurilor următoare: oxid de zinc + acetat de uraniu, oxid de zinc + calomel; oxid de zinc + calomel + acetat de uraniu.

8. Modificarea fluorescenței pigmenților din vopsele. În vopsele și în filmul de vopsea, în pictură, fluorescența pigmenților este modificată uneori de către liant. Astfel, oxidul de zinc, în contact cu uleiurile sicative, dă naștere cu timpul la oleat de zinc cu fluorescență verde, la laurat de zinc, cu fluorescență albastră-violetă, și la alți compuși fluorescenți. Dar luminanțele compușilor zincului cu acizii grași sînt slabe (i = 5—15) și fluorescența este practic obscură.

Albul de plumb, în contact cu uleiul de in, produce linoleat de de plumb ce dă stratului de vopsea al picturilor o fluorescență albă bătînd în albăstrui.

9. Utilitatea pigmenților de bună calitate se poate verifica prin examenul de fluorescență care lărgește posibilitățile de folosire în bune condițiuni a pigmenților și vopselelor.

10. Atît pigmenții înzestrați cu fluorescență proprie, excitată prin razele Wood, cît și unii pigmenți albi, slab fluorescenți, în amestec cu procente mici de pigmenți puternic fluorescenți formează materiale importante pentru decorarea vitrinelor și reclamelor prin fotoluminiscență și pentru aplicațiuni utile în scenografie.

11. Unii pigmenți fluorescenți adecvați pot fi folosiți la vopsirea policromatică a unor organe de mașini și a unor instalații industriale.

12. Unii pigmenţi luminiscenţi pot fi folosiţi la vopsirea şi zugrăvirea sălilor de lucru în culori atrăgătoare şi luminoase.

13. Pigmenţii luminiscenţi pot fi folosiţi ca agenţi de semnalizare, în construcţii, ateliere, laboratoare.

14. Controlul tehnic de fabricaţie a pigmenţilor albi pe bază de oxid de zinc se poate face, într-o anumită măsură, urmărindu-se fluorescenţa produşilor. Fluorescenţa oxidului de zinc variază în funcţie de puritatea sa, de modul de fabricaţie, şi de temperatura de fabricare a materiei prime. Un alb de zinc foarte pur are fluorescenţa galben-verzui „canar" şi este cu atît mai vie şi cu luminanţa mai ridicată, cu cît puritatea sa este mai mare. Această fluorescenţă este un mijloc de control care poate fi utilizată atît în fabricarea produşilor de bază pentru lămpile fluorescente, cît şi pentru fabricarea pigmenţilor luminiscenţi.

Influenţa purităţii. Fluorescenţa galbenă a oxidului de zinc este deosebit de vie (luminanţa i = 100—150) pentru produsele purisime, obţinute prin calcinarea azotatului de zinc pur.

Influenţa tehnicii de fabricaţie. Culoarea şi intensitatea fluorescenţei pigmenţilor variază cu tehnica de fabricaţie. De exemplu, culoarea fluorescenţei oxidului de zinc are o nuanţă cu atît mai spre portocaliu, cu cît temperatura de calcinare a fost mai ridicată şi, invers, mai verzuie, dacă această temperatură a fost limitată.

Culoarea fluorescenţei este cu atît mai vie, cu cît granulozitatea particulelor este suficient de mică (între 1—0,5 nanometri, mai ales).

15. Pe plan de folosinţă, sîntem de acord cu alţi autori că există o anumită legătură între fluorescenţa în razele Wood a pigmenţilor de zinc, pe de o parte, şi deteriorarea, zisă „făinarea picturilor" şi a peliculelor de vopsea, pe de altă parte..

Anume: un grad ridicat al dezordinei în reţeaua cristalină şi o slabă fluorescenţă corespund la slabe proprietăţi de „antifăinare".

BIBLIOGRAFIE

[1] *F. Kirchhof*: Öer din Anwendung der Analysen-Quartzlampe im Gummilaboratorium, Kautschuk, 4,24 (1928).

[2] *V. N. Morris*: Kautshuk Chem. Z bl., 1934, I, 2834.
" " : Rubber Age London Engin. Chem. 26, 107 (1934).

STUDIUL POLIMERILOR PRIN METODA REZONANȚEI MAGNETICE NUCLEARE (R.M.N.)

II. Orientarea catenelor macromoleculare și mișcarea moleculară în polietilenă etirată

de

LIVIA MARIA IONESCU

Facultatea de Fizică, Universitatea București.

După cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [1], cu ajutorul metodei rezonanței magnetice nucleare (R.M.N.) se poate studia mobilitatea lanțurilor polimere în ansamblu (mișcarea macrobrowniană), precum și cea a segmentelor de lanț (mișcarea microbrowniană). Cea de a doua posibilitate este deosebit de importantă, deoarece mobilitatea segmentelor de lanț caracterizează flexibilitatea macromoleculelor, care constituie un criteriu de bază pentru studierea unor proprietăți fizice ale polimerilor.

Concluzii interesante în legătură cu această problemă se pot desprinde din studiul fracțiunii mobile, a lățimii de linie și a momentului secund R.M.N. în funcție de temperatură și de unghiul format de direcția de etirare a polimerului cu direcția cîmpului magnetic H_0 (unghiul de aliniere). În literatură există o serie de date referitoare la studiile de acest tip care s-au efectuat asupra polietilenei. Astfel, Mc Call și Slichter [2] au urmărit dependența momentului secund R.M.N. de unghiul de aliniere pentru polietilena liniară și ramificată, la temperatura camerei. Hyndman și Origlio [3] au publicat spectrele R.M.N. obținute de ei pentru polietilena liniară la diferite unghiuri de aliniere, în condițiile temperaturii camerei. Egorov și Jijenkov [4] au folosit metoda R.M.N. pentru a studia variația flexibilității macromoleculelor în procesul de întindere elastică reversibilă a polimerilor orientați, printre care și polietilena. Experiențele au arătat că mișcarea microbrowniană a lanțurilor polimere este frînată prin întindere; după îndepărtarea sarcinii mobilitatea lanțurilor se restabilește. În fig. 1 este reprezentată influența stării de tensionare asupra spectrului R.M.N. al fibrelor de polietilenă, la 0°C. Observarea calitativă a acestui spectru arată că intensitatea componentei înguste se micșorează prin întindere, ceea ce dovedește o frînare a mișcării microbrowniene a macromoleculelor prin întindere. Aceste observații păstrează un caracter pur calitativ, deoarece nu s-a reușit să se urmărească numai influența deformațiilor elastice asupra mișcării moleculare din polietilenă, datorită tendinței sale către o curgere ireversibilă. O astfel de ireversibilitate conduce la erori însemnate în evaluarea cantitativă pe cale experimentală a frînării mișcării segmentelor macromoleculare prin întindere.

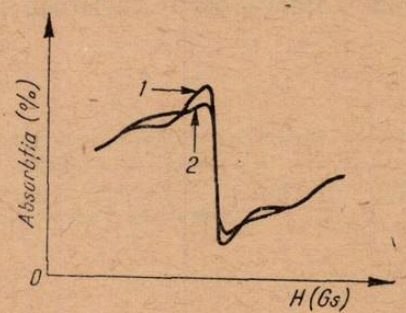


Fig. 1 — Influența stării de tensiune asupra spectrului R.M.N. al polietilenei (ε, %; σ, Kg/mm²); temperatura de lucru: 0°C;
1. $\varepsilon = 0$, $\sigma = 0$;
2. $\varepsilon = 15$, $\sigma = 24$.

Olf și Peterlin [5] au efectuat un studiu sistematic asupra polietilenei etirate, într-un interval larg de temperatură. Experiențele s-au efectuat asupra unor probe etirate de polietilenă liniară Fortiflex A-6-500.

Deoarece perfecțiunea și dimensiunile cristalitelor, precum și gradul de orientare a catenelor dintr-un polimer etirat, depind de modul de preparare a probei și în special de condițiile în care s-a efectuat etirarea, sînt necesare cîteva precizări în legătură cu modul de pregătire a probelor. Astfel, prin compresia polietilenei la 150°C, s-a obținut o foiță subțire de 0,5 mm, care apoi a fost răcită din topitură, în apă cu gheață. Această foiță a fost tăiată în două fîșii de cîte 5 mm lățime care au fost etirate la 60°C, în apă termostatată. S-a obținut o alungire de 900%.

S-a studiat dependența fracțiunii mobile de temperatură (fig. 2). Fracțiunea mobilă este o mărime care se definește ca fiind raportul dintre suprafața componentei înguste și a celei intermediare și suprafața întregului spectru R.M.N. În cazul pe care îl discutăm, componenta îngustă are o contribuție mică, la temperaturi mai mari de 25°C. Suprafața celor două componente (îngustă și intermediară) este proporțională cu numărul de segmente care sînt antrenate într-o mișcare microbrowniană intensă (cu frecvența mai mare de 10^4 Hz și amplitudinea de ordinul distanțelor dintre atomi). Astfel de segmente se numesc „segmente mobile". Condiția care delimitează aceste segmente de cele fixe este frecvența de oscilație de 10^4—10^5 Hz [1]. Definiția fracțiunii mobile, precum și precizările de

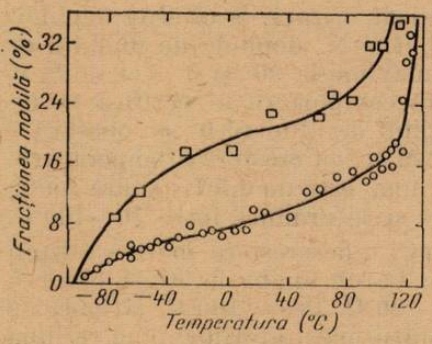


Fig. 2 — Graficul fracțiunii mobile a polietilenei în funcție de temperatură: □□□ polietilenă răcită din topitură în apă cu gheață; ○○○ polietilenă răcită după etirare. Fracțiunea mobilă a fost determinată din spectrul pentru un unghi de aliniere de 0°.

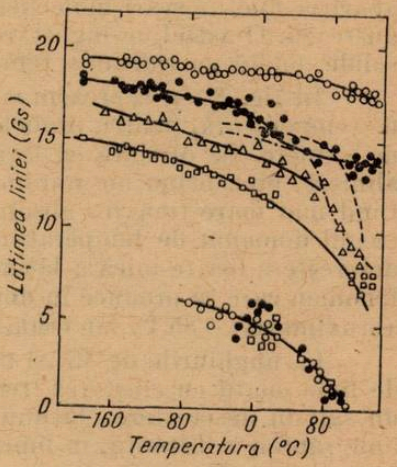


Fig. 3 — Lățimea de linie în funcție de temperatură pentru diferite probe de polietilenă: — — —polietilenă cristalizată din topitură; —·—·—monocristale de polietilenă crescute la 84°C din soluție de p-xilen;
probe de polietilenă etirată:
○○○ unghi de aliniere 0°; □□□ unghi de aliniere 45°; ●●● unghi de aliniere 90°; △△△ proba nealiniată de polietilenă etirată.

mai sus pun în evidență faptul că ea reprezintă concentrația segmentelor mobile și prin urmare poate fi folosită pentru caracterizarea flexibilității lanțurilor polimere. Graficul din fig. 2 indică o creștere aproape liniară a fracțiunii mobile cu creșterea temperaturii pînă la aproximativ 100°C; peste această temperatură creșterea este mult mai rapidă. Pe același grafic au fost incluse și datele pentru proba de polietilenă neetirată. Va-

lorile obținute pentru proba neetirată se situează deasupra celor pentru proba etirată. În intervalul de temperatură 0—80°C, diferența dintre cele două curbe este aproximativ constantă și are o valoare de 11—12%. Peste 80°C diferența crește rapid, indicînd o rezistență mai mare în mișcarea lanțurilor polimere din proba etirată. La 20°C densitatea probei neetirate a fost de 0,949 g/cm^3, iar cea a probei etirate de 0,962 g/cm^3. Cu ajutorul acestor date se calculează o diferență între gradele de cristalinitate de 8%, care este strîns legată de diferența dintre fracțiunile mobile. Deci, se pare că reducerea fracțiunii mobile prin etirare este datorată creșterii cristalinității.

Studiul variației lățimii curbei de absorbție R.M.N., sau al liniei R.M.N. (cum este numită în mod obișnuit) în funcție de temperatură furnizează date interesante în legătură cu mișcarea moleculară din polimeri. Lățimea de linie este definită ca fiind distanța, exprimată în gauss, dintre minimul și maximul unui spectru R.M.N. de prima rezoluție. Să urmărim modul în care mișcarea moleculară influențează asupra lățimii liniei R.M.N. Astfel, dacă în loc să presupunem nucleele fixe unul față de altul, luăm în considerație mișcarea lor, atunci interacția magnetică dintre nuclee capătă o valoare medie în timp; această valoare este mai mică decît cîmpul magnetic local al sistemului de nuclee fixe. Deci, prin apariția unei mișcări moleculare suficient de rapide, linia R.M.N. se îngustează. O astfel de îngustare se observă pentru majoritatea corpurilor solide, odată cu ridicarea temperaturii.

În fig. 3 s-a reprezentat grafic lățimea de linie R.M.N. în funcție de temperatură, pentru probele de polietilenă etirată, la diferite unghiuri de aliniere. Se observă că lățimea liniei R.M.N. depinde de unghiul de aliniere, prezentînd un minim la 45° și maxime la 90° și 0°, cel de la 0° fiind mai mare (maxim absolut). Această comportare se verifică pe întregul domeniu de temperatură. La unghiul de aliniere 0° se observă o descreștere foarte mică a lățimii liniei R.M.N. cu creșterea temperaturii, fenomen care se produce în două trepte : una este de 0,5 Gs și are loc la aproximativ —85°C, iar cealaltă, de 1Gs și se produce între 70—100°C.

La unghiurile de 45° și 90° se observă o descreștere mare a lățimii de linie odată cu creșterea temperaturii. La un unghi de 90° se observă un salt în descreșterea lățimii liniei la —20°C. Pesze 100°C, lățimea de linie rămîne constantă, în limitele exactității măsurătorilor, pînă ce linia nu mai este observată. La un unghi de aliniere de 45° și în intervalul de temperatură 20—110°C, este imposibil să se separe componenta largă de cea intermediară, deoarece aici cele două maxime se suprapun. Deci în această regiune lățimea liniei R.M.N. nu poate fi măsurată.

În fig. 3 au fost incluse de asemeni datele referitoare la polietilena cristalizată din topitură și pentru monocristalele de polietilenă crescute la 84°C din diluție de p-xilen. Pentru aceste probe s-a constatat o descreștere în trepte a lățimii liniei R.M.N., la temperaturi mai ridicate.

Probele de polietilenă orientată, aflate, în discuție, nu manifestă o descreștere la fel de largă și de abruptă a lățimii de linie, la temperaturi corespunzătoare. Acest fapt poate fi explicat, dacă este interpretat ca un efect geometric. Astfel, să aproximăm spectrul R.M.N. al unei probe cristalizate in topitură cu o suprapunere de spectre ale unei probe etirate, pentru diferite unghiuri de aliniere. Fiecare din aceste spectre vor aduce la unghiul solid $2\pi \cdot \sin \gamma \cdot d\gamma$ o contribuție proporțională cu distribuția

corespunzătoare a cristalitelor în proba de topitură cristalizată. Evident, spectrele obținute pentru unghiuri cuprinse între 45° și 90° au cea mai mare contribuție.

S-a experimentat de asemeni cu polietilenă etirată, tăiată în bucăți mici care au fost împachetate într-o probă nealiniată. Aceste rezultate sînt incluse pe graficul din fig. 3. Curba obținută pentru această probă se unește cu cea a monocristalelor de polietilenă la aproximativ 80°C, după care se apropie de curba pentru proba de polietilenă la unghiul de aliniere de 45°.

Lățimea de linie R.M.N. pentru componenta intermediară a fost reprezentată grafic în funcție de temperatură, în partea de jos a fig. 3. În limita erorilor experimentale aici nu se observă nici o dependență de unghiul de aliniere. La aproximativ 100°C, lățimea componentei intermediare se micșorează, astfel încît ea se confundă cu componenta îngustă, care la această temperatură este destul de intensă.

Date interesante în legătură cu mișcarea moleculară din polietilena etirată furnizează și studiul variației momentului secund al liniei R.M.N. în funcție de temperatură, sau de unghiul de aliniere. Deoarece calculul direct al formei liniei R.M.N. este foarte complicat și interacțiile multiple dintre grupele de nuclee fac ca linia R.M.N. să apară mai difuză, pentru caracterizarea curbei de absorbție la rezonanță, se folosește momentul secund al cónturului său. El a fost introdus în 1948 de către Van Vleck [6] și este definit astfel:

$$\overline{\Delta H_2^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} f(H)\cdot(H - H_0)^2\cdot \mathrm{d}H}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(H)\cdot \mathrm{d}H} \qquad (1)$$

Momentul secund al liniei R.M.N. se măsoară în unități de cîmp magnetic la pătrat. În formula (1), $f(H)$ este o funcție care dă forma liniei R.M.N. în funcție de cîmpul magnetic. Din această formulă reiese că momentul secund R.M.N. ($\overline{\Delta H^2}$) reprezintă valoarea medie a pătratului abaterii cîmpului magnetic de la valoarea de rezonanță. Numitorul s-a introdus pentru normare.

Folosind metodele mecanicii cuantice și efectuînd un calcul amănunțit al interacțiilor, Van Vleck a ajuns la următoarea expresie a momentului secund pentru rețeaua rigidă:

$$\overline{\Delta H_2^2} = \frac{3}{2}\cdot\frac{I(I+1)}{N} g^2\beta^2 \sum_{j>k} (3\cos^2\theta_{jk} - 1)^2 \cdot r_{jk}^{-6} +$$

$$+ \frac{1}{3}\cdot\frac{\beta^2}{N}\cdot\sum_{j,e} I_e(I_e+1)\cdot g_e^2 (3\cos^2\theta_{je} - 1)^2 \cdot r_{je}^{-6} \qquad (2)$$

unde:

g și I reprezintă factorul giromagnetic și spinul nuclear pentru nucleele participante la rezonanță;

g_e și I_e — factorul giromagnetic și spinul nuclear pentru nucleele din probă care nu participă la rezonanță;

β — magnetonul nuclear;

r_{jk} şi θ_{jk} — mărimea vectorului care uneşte nucleele j şi k şi, respectiv, unghiul dintre acest vector şi direcţia cîmpului magnetic creeat (indicii j şi k se referă la nucleele participante la rezonanţă, iar indicii „e" la celelalte nuclee prezente în probă);

N — numărul nucleelor de rezonanţă conţinute în subgrupa (moleculă, ion complex) în interiorul căreia se consideră interacţiile care provoacă lărgirea curbei de absorbţie R.M.N.

În cazul polimerilor, subgrupa, are sensul de segment de lanţ polimer care conţine toate nucleele de rezonanţă neechivalente spaţial, în aceeaşi proporţie în care ele se găsesc în toată proba. Subgrupa poate coincide cu unitatea chimică ce se repetă (ex. poliamidele), sau poate să conţină mai mult de o unitate monomeră (ex. poliizobutilena). Dacă în subgrupă există mai mult de o poziţie echivalentă pentru nucleele de rezonanţă, se poate calcula contribuţia fiecărei din aceste poziţii şi apoi să se combine rezultatele cu coeficienţii masici corespunzători, pentru a obţine valoarea totală a lui $\overline{\Delta H_2^2}$. În principiu, calculele ar trebui să se efectueze pentru întreaga probă, dar întrucît aceste contribuţii descresc foarte rapid cu creşterea lui r, de obicei este suficient să ne limităm la calculul pentru un volum de rază egală doar cu cîţiva Å.

Momentul secund constituie cea mai importantă caracteristică a liniei R.M.N. pentru un polimer, deoarece mărimea lui se poate calcula atît pentru structura rigidă, cît şi pentru cazul mişcării grupelor moleculare separate; rezultatele obţinute pe cale experimentală se pot compara cu valorile teoretice. Calculul momentului secund R.M.N. ($\overline{\Delta H_2^2}$) pentru cîteva tipuri de mişcare moleculară este util mai ales pentru evaluarea gradului de mobilitate al macromoleculelor.

Momentul secund R.M.N. poate fi considerat ca o sumă de două mărimi: componenta intramoleculară, care este determinată de interacţia nucleelor în moleculă şi componenta intermoleculară, legată de interacţia nucleelor ce aparţin unor molecule diferite. Deoarece în ecuaţia (2) folosită pentru calculul momentului secund ($\overline{\Delta H_2^2}$) distanţa dintre nuclee apare la puterea -6, rezultă că mărimea momentului secund este determinată în fond de interacţia atomilor vecini şi prin urmare, componenta intermoleculară este mai importantă decît cea intramoleculară. Ea va furniza informaţii în legătură cu mişcarea moleculară din polimer.

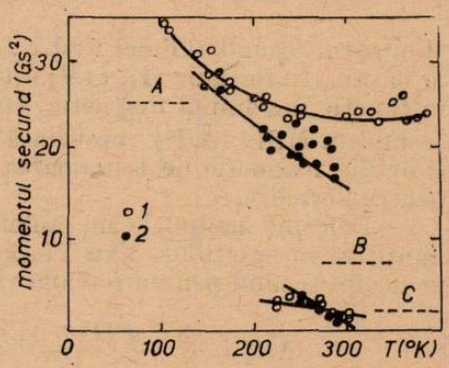


Fig. 4 — Momentul secund R.M.N. al polietilenei: 1. polietilenă liniară; 2. polietilenă ramificată;
A, B, C — valorile calculate ale momentului secund R.M.N.

Dacă linia R.M.N. are o structură compusă, se pot determina valorile momentului secund separat pentru componenta îngustă şi pentru cea largă, comparîndu-se apoi cu cele teoretice. Dacă în veriga monomeră sînt cîteva grupe moleculare, atunci se poate calcula mărimea ($\overline{\Delta H_2^2}$) pentru molecula rigidă şi pentru rotaţia unei părţi sau a tuturor grupelor moleculare. Acestea sînt ilustrate în fig. 4, pentru polietilena liniară şi ramificată [2]. S-au reprezentat punctat valorile calculate ale momentului

BIBLIOTECA „ASTRA" SIBIU

secund : A — pentru structura rigidă ; B — pentru rotația simultană a grupelor vecine CH_2 ; C — pentru rotația nesimultană a acestor grupe.

Studiul variației momentului secund cu temperatura, la diferite unghiuri de aliniere, precum și al variației în funcție de unghiul de aliniere, ne dă indicații asupra mobilității și orientării lanțurilor polimere din polietilena etirată. În fig. 5 s-a reprezentat grafic momentul secund în funcție de temperatură. Ca și în cazul lățimii de linie R.M.N., există un minim al momentului secund pentru $\gamma = 45°$ și maxime 0° și 90°. Totuși, după cum se vede din fig. 5, maximul absolut variază ; astfel, la temperaturi joase este cel de la $\gamma = 90°$, iar la temperaturi ridicate, cel de la $\gamma = 0°$. Trecerea are loc la aproximativ −75°C. Se pune întrebarea, în ce măsură această schimbare este datorată mișcării moleculare. Pentru a lămuri această problemă, s-a calculat momentul secund al unei rețele rigide de polietilenă la −196°C și 20°C, folosind constantele de rețea ortorombică [7], [8]. La −196°C, valorile acestor constante sînt : $a = 7{,}155$ A, $b = 4{,}899$ A, iar la 20°C : $a = 7{,}400$ A și $b = 4{,}955$ A. Pentru calculul momentului secund ($\overline{\Delta H_2^2}$), în funcție de unghiul de aliniere γ, a fost modificată formula (2), pentru cazul special al polimerului etirat :

$$\overline{\Delta H_2^2} = \frac{3}{16} \cdot I\,(I+1) \cdot g^2 \beta^2 N^{-1} \cdot [9\ \cos^4 \gamma \sum_{j>k} (35\ \cos^4 \theta'_{jk} - 30 \cos^2 \theta'_{jk} + 3) \cdot r_{jk}^{-6} - 6 \cos^2 \gamma \cdot \sum_{j>k} (45 \cos^4 \theta'_{jk} - 42 \cos^2 \theta'_{jk} + 5) \cdot r_{jk}^{-6} + \sum_{j>k} (27\ \cos^4 \theta'_{jk} - 30\ \cos^2 \theta'_{jk} + 11) \cdot r_{jk}^{-6}] \qquad (3)$$

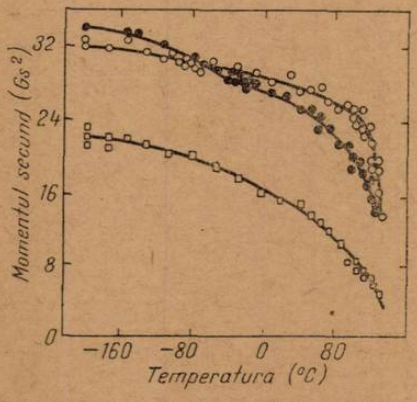


Fig. 5 — Momentul secund în funcție de temperatură pentru polietilena etirată : ○○○ unghi de aliniere 0° ; □□□ unghi de aliniere 45° ; ●●● unghi de aliniere 90°.

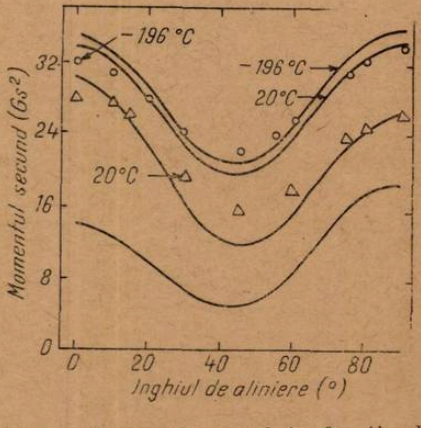


Fig. 6 — Momentul secund în funcție de unghiul de aliniere pentru polietilenă.

Semnificația mărimilor care apar în această formulă este cea indicată mai înainte ; θ'_{jk} — unghiul dintre direcția de etirare și vectorul care unește nucleele j și k.

În fig. 6 sînt trasate grafic momentele secunde calculate în funcție de unghiul de aliniere. Prima și a doua curbă de jos s-au obținut presu-

punînd rotația nesimultană a grupelor CH_2 și respectiv, rotația simultană a grupelor vecine CH_2. Cele două curbe de sus sînt pentru o rețea de polietilenă rigidă la 20°C și respectiv la −196°C. Pentru aceste din urmă curbe au fost luate în considerație interacțiile dipol magnetic pentru toți protonii rețelei rigide de polietilenă. Pe același grafic sînt indicate și punctele determinate experimental la 20°C și −196°C. Dacă se compară curba teoretică pentru rețeaua rigidă cu punctele experimentale, se observă că aceste puncte se situează pe o curbă care diferă puțin de cea teoretică. Aceasta se datorește probabil faptului că proba nu este orientată în mod ideal. Din fig. 6 se vede că scăderea valorii momentului secund între −196°C și 20°C este mult mai mare decît cea prezisă de teorie. Această abatere este atribuită mișcării lanțului, care se accentuează odată cu creșterea temperaturii. Pe baza datelor din fig. 6 se poate calcula momentul secund R.M.N. datorat mișcării moleculare. Astfel, s-a găsit că la un unghi de aliniere de 0° momentul secund datorat mișcării moleculare are mărimea 3,2 Gs^2, iar la 90°, 6,2 Gs^2. După cum se vede, mișcarea moleculară are o contribuție însemnată la scăderea momentului secund.

Se observă că momentul secund depinde de unghiul de aliniere; aceasta înseamnă că mișcarea lanțurilor de polietilenă este anizotropă. Astfel, se poate vedea că oscilațiile de rotație în jurul axei lanțului tind să micșoreze momentul secund, mai mult la unghiul de aliniere de 90°, decît la cel de 0°.

BIBLIOGRAFIE

1. *L. Titratu Moldovan, L. M. Ionescu*, Revista de fizică și chimie, 8, (1968).
2. *D. W. Mc Call* și *W. P. Slichter*, J. Polymer Sci. 26, 171 (1957).
3. *D. Hyndman* și *Origlio*, J. Polymer Sci. 39, 556 (1959).
4. *E. A. Егоров В. В. Жуженков* Фичика твердого тела 12,1969
5. *H. G. Olf* și *A. Peterlin*, J. Appl. 11, 3108, vol. 35 (1964).
6. *J. H. Van Vleck*, Phys. Rev., 74, 1168 (1948).
7. *E. A. Cole* și *D. R. Holmes*, J. Polymer Sci., 46, 245 (1960).
8. *P. R. Swan*, J. Polymer Sci., 56, 403 (1962).

REVISTA DE FIZICĂ ȘI CHIMIE SERIA A

urează colaboratorilor și cititorilor ei succese în activitatea științifică și

LA MULȚI ANI!

.P.I. – c. 4122

45 405

Lei 3

SOCIETATEA DE ŞTIINŢE FIZICE ŞI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VII

2

FEBRUARIE 1970

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR, 23, SECTOR 7, BUCUREȘTI–46, TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

George Ionescu, București

1. Analogii în fizică și posibilitatea modelării prin analogie. Cazul ecuațiilor de propagare 41

Iunian Chelu, Giurgiu

2. Modelarea și lucrările de laborator ale elevilor 52

Bejenaru Ana, Cîmpulung Moldovenesc

3. Elemente de problematizare în predarea chimiei 56

Ion Mihai Marinescu, Iași

4. Asupra formalizării principiului de complementaritate a lui Bohr 62

Paula Constantinescu, Viorica Lupu, București

5. Probleme psihopedagogice privind învățarea chimiei 65

Szöcs Geza, Szöcs Piroska, Tg. Secuiesc

6. Determinarea parametrilor dinamici ai tuburilor electronice cu ajutorul generatorului de sunet IMD modificat 68

Madravel Cristina, Guțul Melania, București

7. Aspecte ale dezvoltării conceptiei de electronegativitate 71

* * *

8. Din viața societății

Număr consacrat problemelor de învățămînt

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ.; **Teodor Bohățiel**, asist. univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Korner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor șef.

BIBLIOTECA ASTRA
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Anul VII nr. 2 februarie 1970

ANALOGII ÎN FIZICĂ ŞI POSIBILITATEA MODELĂRII PRIN ANALOGIE. CAZUL ECUAŢIILOR DE PROPAGARE

de *GEORGE IONESCU*, Bucureşti

1. **Introducere.** Metoda modelării este bine cunoscută astăzi în toate domeniile ştiinţei şi tehnicii. Pentru a clarifica termenii folosiţi, vom reaminti numai că, prin *analogie* înţelegem metoda intuitivă de studiu, în care se pun în corespondenţă obiecte, fenomene sau mulţimi de elemente ale căror proprietăţi, note sau desfăşurare sînt similare, similitudinea sau corespondenţa fiind însă incompletă, în sensul că metoda admite posibilitatea ca, dacă elementele $a_1, \ldots a_i$ şi elementele $b_1, \ldots b_i$ au o notă care coincide, atunci este posibil ca şi alte note care caracterizează elementele celor două mulţimi să coincidă. (Acelaşi lucru se poate spune despre desfăşurarea unui fenomen, etc.). Să remarcăm deci încă de la început, că metoda face apel la intuiţie, pornind de la un număr limitat de elemente (sau note) corespondente, şi extinzînd valabilitatea acestor corespondenţe şi asupra altor elemente, fără a controla decît ulterior dacă acest lucru este valabil. De aici rezultă încă de la început principala limitare a metodei, care trebuie întotdeauna dublată de o verificare experimentală riguroasă.

Metoda analogiei s-a dovedit foarte fructuoasă pentru lărgirea orizontului cercetării, dar nefiind o metodă riguroasă, trebuie aplicată numai după luarea măsurilor de precauţie adecvate.

Prin *model* vom înţelege acel instrument de cunoaştere, care ne permite regăsirea principalelor caracteristici, note, desfăşurare etc. ale unui obiect, fenomen, funcţionare a unei instalaţii, la o altă instalaţie, (la altă scară sau la scară redusă) la un alt fenomen, la un alt obiect, iar în cazul modelelor matematice sau a reprezentărilor mentale, permite regăsirea principalelor caracteristici sau desfăşurarea fenomenului studiat, la modelul imaginat (sau pe ecuaţiile alese). Acest mod de lucru permite urmărirea fenomenelor pe modele, adică pe instalaţii auxiliare, de aceeaşi natură, sau de o natură diferită cu fenomenul sau obiectul studiat (modelarea electrică, electro-mecanică de exemplu, etc), studiul desfăşurării fenomenelor pe calculatoare electronice etc. Modelul este deci înlocuitorul obiectului sau evoluţiei studiate, folosit ca instrument de cercetare; el serveşte deci la studierea unor cazuri complexe sau greu de studiat pe instalaţiile la scara reală, pe instalaţii mai simple, mai uşor de realizat, sau de dimensiuni mai reduse (de obicei pe modele la scară).

Prin *simulare* vom înţelege tehnica de lucru cu modelele, indiferent de natura acestora. Evident, metoda modelării este limitată ca posibilităţi, din cauze similare celor care limitează posibilităţile metodei analogiei. Ceea ce limitează posibilităţile modelării, este imposibilitatea reproducerii perfecte a fenomenelor sau obiectelor pe modelul ales. Într-adevăr, în toate reprezentările noastre, noi folosim numai un număr redus de pro-

prietăţi sau note ale fenomenelor sau obiectelor studiate, care nu pot reda, desigur, bogăţia de proprietăţi a fenomenelor şi obiectelor reale. În cazul modelelor la scară redusă, intervin de obicei fenomene noi, care pot masca fenomenul urmărit; de exemplu, în cazul studiilor de iluminare pe modele, fenomenele de difracţie limitează inferior mărimea modelului, şi anume pînă la dimensiunile la care încep să se producă fenomene de difracţie. În cazul modelării unui fenomen pe un alt fenomen (cazul modelării electro-mecanice de ex.), natura diferită a celor două modele împiedică studierea aprofundată a fenomenului pe model, întrucît modelul nu mai poate reda, dincolo de aproximaţii (destul de grosiere), desfăşurarea fenomenului modelat. În fine, în cazul modelării pe calculatoare, caz în care se studiază numai desfăşurarea dinamică a fenomenelor pornind de la analogii formale şi ţinînd seama numai de ecuaţiile de desfăşurare ale acestor fenomene (ecuaţii pe care le rezolvă, de obicei tot într-o manieră aproximativă calculatoarele), precizia reprezentării este limitată atît de caracterul aproximativ al calculului, cît şi mai ales, de aproximaţiile efectuate la stabilirea ecuaţiilor prin care reprezentăm însuşi fenomenul studiat.

În esenţă, limitarea posibilităţilor modelării este datorită:

1. Neglijării tuturor fenomenelor considerate într-o primă aproximaţie ca „secundare", dar care, în urma modificării la scară a dimensiunilor, (ca în cazul modelelor la scară redusă), sau în alte condiţii de lucru (modelarea unui fenomen pe altul etc.) pot deveni la fel de importante ca şi fenomenul principal.

2. Apariţiei unor noi fenomene, care din punct de vedere al modelării prezintă un caracter parazit; apariţia acestor fenomene poate fi determinată: a) de modificarea scării; b) de modificarea condiţiilor de producere a fenomenului în instalaţie, sau model, faţă de situaţia reală; c) de neglijarea structurii microscopice (moleculare sau atomice) a corpurilor care iau parte la formarea modelului, sau a căror evoluţie este studiată.

3. Neglijării complete a structurii sau a naturii corpurilor care iau parte la desfăşurarea fenomenului studiat, ca de exemplu în cazul modelării pe calculatoare.

În cele ce urmează, ne propunem să prezentăm cîteva analogii întîlnite în fizica macroscopică, insistînd mai ales asupra posibilităţilor de modelare a unor fenomene fizice pe altele, în cazul ecuaţiilor de propagare. Am început prin a prezenta limitările metodei modelării; în cele ce prezentăm mai jos, ne propunem să prezentăm şi unele din avantajele acestei metode.

2. Folosirea funcţiei exponenţiale în fizică; fenomene de saturare. Existenţa unui mare număr de analogii formale în fizică, a permis elaborarea unor metode unice de studiu (tot formale), pentru un număr relativ mare de fenomene, la prima vedere foarte diferite între ele. Un caz tipic îl constituie folosirea funcţiei exponenţiale.

Se ştie că în cazul fenomenelor de atenuare, de exemplu, putem descrie scăderea intensităţii unei radiaţii care străbate un mediu absorbant, dacă admitem că scăderea diferenţială a intensităţii este proporţională cu grosimea diferenţială a materialului străbătut, dar în acelaşi timp şi cu intensitatea radiaţiei în stratul respectiv; introducînd un factor de proporţionalitate care joacă rolul unei constante de material, putem scrie: $-\mathrm{d}I = \mu I \, \mathrm{d}x$, ecuaţie diferenţială prin a cărei rezolvare, cu condiţia la limită, ca pentru $x = 0$, $I = I_0$, obţinem soluţia: $I = I_0 \cdot \mathrm{e}^{-\mu x}$. Ecuaţia

obținută, ca și soluția ei, care nu reprezintă altceva decît cazul binecunoscut al atenuărilor exponențiale, poate să reprezinte însă atenuarea prin materiale foarte diverse, a multor tipuri de radiații, fie ele electromagnetice sau (pentru unele cazuri) corpusculare. Ceea ce se schimbă atunci cînd aplicăm această ecuație în diferitele cazuri este doar „constanta" de material; în cazul radiațiilor electromagnetice, ea este o secțiune macroscopică a cărei componență reflectă fenomenele microscopice de interacțiune. În cazul radiațiilor gama de exemplu, ea se compune din suma secțiunilor de interacțiune pentru efectul fotoelectric, Compton, și al formării de perechi etc.

Ceea ce ne-am propus însă să semnalăm aici, este faptul că ecuații similare de atenuare sînt valabile și pentru alte tipuri de unde, ca de exemplu pentru undele sonore, iar scrierea unor ecuații de scădere exponențială în raport cu timpul, ne permite să descriem fenomenul de dezintegrare radioactivă, fenomenul de autoinducție la stingerea unui bec electric, procesul de uscare al unei suprafețe, etc. Dacă variabila este energia, relația precedentă poate reprezenta distribuția Maxwell-Boltzmann, etc. Analogia formală prezentată de relațiile care descriu (într-o primă aproximație) aceste fenomene, conține însă în germene și posibilitatea studierii unora cu ajutorul celorlalte, iar din punctul de vedere al folosirii unui calculator electronic, toate aceste reprezentări sînt, evident, echivalente.

Dacă fenomenul de atenuare (care în cazul unei mulțimi de elemente poate fi asemuit cu distrugerea unora dintre elemente), poate fi descris de ecuația diferențială simplă de mai înainte, cazul în care fenomenul de dispariție din mulțime a unor elemente este însoțit de formarea altora, poate fi descris cu ajutorul unei noi ecuații diferențiale, în care formarea elementelor noi este descrisă prin introducerea unui termen suplimentar, de obicei un termen constant în timp, care corespunde unei viteze de formare, sau de acumulare a noilor elemente. Pentru acest caz vom scrie ecuația de bilanț: $dn = dn_1 - dn_2 = a \cdot dt - b \cdot n \cdot dt$, adică vom admite că se formează în timpul dt, un număr de elemente noi, egal cu $a \cdot dt$, dar în același timp dt, se distrug sau dispar din mulțimea dată un număr de elemente dn_2 proporțional cu numărul de elemente existente; $dn_2 = bn \cdot dt$. Făcînd bilanțul, obținem ecuația diferențială de mai sus, care se mai poate scrie:

$$\frac{dn}{dt} + bn = a.$$

Această a doua ecuație diferențială admite, în cazul cînd $n = 0$ pentru $t = 0$, soluția: $n = \frac{a}{b}(1 - e^{-bt})$, care se mai poate scrie și sub forma: $n = n_0(1 - e^{-bt})$, formă sub care ecuația (și soluția ei) pot reprezenta toate fenomenele cu caracter de saturare, cuprinzînd totodată și cazul precedent, acela al atenuării exponențiale, care se poate obține din ecuația diferențială precedentă, luînd $a = 0$.

Pentru a vedea care sînt cazurile în care se poate aplica această ecuație, să observăm mai întîi că cele două ecuații reprezintă, de fapt, un fenomen dinamic, (a doua ecuație înglobîndu-o pe cea dintîi) și anume reprezintă fenomenul dinamic de formare-distrugere în care formarea are loc cu o viteză de formare constantă, iar dispariția se produce cu o viteză proporțională cu numărul de elemente existent; să mai observăm că cele

două ecuații reprezintă de fapt fenomene inverse, fenomenul de atenuare fiind invers cu cel de acumulare cu saturație. În fizică există multe cazuri de aplicare a acestei ecuații, ca de exemplu :

1. Fenomenul de dezintegrare radioactivă și fenomenul de activare, ca de exemplu la iradierea cu neutroni ;

2. Fenomenul de încărcare-descărcare a unui condensator (cu sarcină electrică) ;

3. Fenomenul de autoinducție care se manifestă la deschiderea — (respectiv închiderea) unui circuit RL. (Stingerea și aprinderea unui bec electric).

4. Descrierea unor fenomene de ordine-dezordine, produse de diferite cauze exterioare ;

5. Fenomenele de saturație electrică, ca de exemplu saturarea curentului care trece printr-o triodă, (la creșterea tensiunii de grilă), a curentului produs de o celulă fotoelectrică la creșterea tensiunii aplicate, a emisiei electronice, etc.

6. Atingerea stării de echilibru termic satisface tot unei asemenea funcții exponențiale, ca și fenomenele de dizolvare, uscare, atingerea echilibrului în urma disocierii electrolitice, a unor reacții chimice etc.

Exemplele pot fi înmulțite practic oricît, dar acest lucru nu mai este necesar întrucît putem trage deja concluziile necesare, și anume :

1. Cu ajutorul unei aceleiași ecuații putem descrie, din punct de vedere fenomenologic (deci macroscopic) un mare număr de fenomene nelegate între ele ca natură, dar a căror desfășurare se petrece practic după aceeași lege dinamică ;

2. De aici rezultă posibilitatea unei modelări identice pe un calculator, cu următoarele limitări :

a) Nu se ține seama de structura corpurilor care iau parte la fenomen ;

b) Nu ținem seama de fenomenele specifice care mai pot apărea în cadrul fenomenului specific studiat, la schimbarea condițiilor de desfășurare ;

c) Neglijăm toate fenomenele secundare, de care nu s-a ținut seama la stabilirea ecuației cu care descriem fenomenul.

Cu aceste limitări, putem modela oricare din fenomenele studiate prin celălalt, modelarea rămînînd valabilă atît timp cît facem aproximațiile de mai sus ; imediat însă ce condițiile de aproximare grosieră stabilite mai înainte nu mai sînt satisfăcute, fie în sensul schimbării condițiilor de lucru, fie în sensul că dorim o precizie mai bună prin introducerea în studiu și a structurilor, (pentru a trece la un studiu de detaliu), modelarea nu mai este posibilă.

Modelul prezentat mai înainte se aplică și în biologie (formula lui Nouy pentru cicatrizarea rănilor, formula lui Blair pentru urmărirea mărimii efectului radiobiologic produs prin iradiare etc), în chimie, etc.

În cazul în care prin transformarea (care corespunde dispariției din ansamblu) elementelor mulțimii considerate se formează elemente ale unei noi mulțimi, atunci, prin generalizare, putem cădea peste un sistem de ecuații diferențiale analog celui care descrie dezintegrarea succesivă a familiilor de elemente radioactive :

$$dn_2/dt = n_1\lambda_1 - n_2\lambda_2$$

$$dn_3/dt = n_2\lambda_2 - n_3\lambda_3 \text{ etc.}$$

În aceste ecuații am ținut seama de faptul că izotopul 2 se formează prin dezintegrarea izotopului 1, dar la rîndul său se dezintegrează cu viteza de dezintegrare $n_2\lambda_2$; prin dezintegrarea izotopului 2 se formează izotopul 3, ș.a.m.d.

Modelul precedent poate fi particularizat pentru cazul simplu cînd prin transformarea elementelor 1, iau naștere elemente 2, care părăsesc sistemul; autorul a aplicat această schemă de calcul pentru a calcula producerea de cuante gama într-un ecran, prin absorbirea neutronilor în acel ecran. Rezultă imediat legea de creștere a fluxului de cuante gama în adîncimea ecranului, pe măsura atenuării fluxului de neutroni.

În cazul cînd prin transformarea unor elemente de tip 1, iau naștere elemente de tip 2, iar prin transformarea elementelor de tip 2 iau naștere tot elemente de tip 1, atunci sistemul de ecuații diferențiale care descrie aceste transformări se poate pune sub forma:

$$dn_1/dt = k_2 n_2 - k_1 n_1$$

$$dn_2/dt = a \cdot k_1 n_1 - k_2 n_2$$

unde factorii k_i joacă un rol similar cu cel al factorilor de dezintegrare radioactivă, iar a este un factor de preluare, mai mic decît unitatea, care ține seama de eventualele pierderi din circuit ale elementelor studiate. Sub forma dată mai sus, și cunoscut sub numele de „Modelul cinetic al celor două compartimente", modelul descris de aceste ecuații este utilizat în tehnică, biologie, etc. Sistemul poate fi generalizat pentru trei compartimente etc. Cu ajutorul acestui sistem de ecuații se poate descrie de exemplu, acumularea și eliminarea unei substanțe într-un compartiment al unei instalații, sau într-un organ viu etc. Vedem din nou cît de utile pot fi aceste analogii formale, și ce progrese rapide se pot face, folosind rezultatele unei științe, în alta. Astfel, pornind de la analogia existentă între elementele hidraulice folosite pentru transmiterea vibrațiilor și elementele unui circuit electric, savantul englez de origine română G. Constantinescu a descoperit sonicitatea, știința transmiterii energiei prin intermediul elementelor mecanice, folosind ca fenomen de bază vibrația mecanică. El scria: „Formulele elementare fiind identice în ambele științe, mi-a fost ușor să copiez din electricitate ca dintr-un dicționar: am luat o proprietate electrică și am tradus-o în noua știință. Așa am făcut cu motoarele, cu rezonatoarele, etc. Analogiile sînt atît de mari din punct de vedere teoretic, încît unui inginer care ar citi o carte de sonicitate i s-ar părea că citește o carte de electricitate". Vom reaminti că analogia a fost folosită ca metodă de bază și în electroacustică, care reduce studiul circuitelor mecanice și electro-mecanice la studiul unor circuite electrice, pornind de la analogia dintre elementele de circuit și de la analogia existentă între funcționarea (de fapt, ecuațiile care descriu funcționarea) ambelor dispozitive. Studiul vibrațiilor se poate face fără a mai ține seama de natura acestora, ceea ce a condus la elaborarea unei teorii a oscilațiilor. etc. Vedem deci că, cu limitările specificate încă în partea introductivă, modelarea se dovedește o metodă fecundă, care a condus:

a) La sintetizarea rezultatelor obținute în mai multe științe într-o formă sau forme unice, mai reprezentative, ceea ce constituie un mare avantaj și din punct de vedere didactic;

b) La studierea unor fenomene, greu sau imposibil de studiat pe cale directă;

c) La folosirea directă a eforturilor dintr-un domeniu, în alte domenii, în sensul preluării directe a rezultatelor, care pot fi aplicate şi în noul domeniu după efectuarea transformărilor necesare.

În cele ce urmează, ne propunem să arătăm că şi ecuaţiile de continuitate şi de propagare prezintă un caracter analog, pot fi deduse dintr-un model unic, şi permit modelarea unor fenomene fizice pe altele.

3. Stabilirea ecuaţiei de continuitate

Pentru a deduce ecuaţia de continuitate, să admitem că numim „cantitate", o mărime, care în electricitate corespunde cantităţii de electricitate, în studiul căldurii corespunde cantităţii de căldură, în hidrodinamică corespunde cantităţii de fluid, iar în mecanica statistică corespunde probabilităţii totale (sau sumă), pe care o vom numi pentru moment, cantitate de probabilitate.

Să introducem acum mărimile derivate pe care le vom numi „*curent*", „*densitate de curent*" şi „*densitate de cantitate*", prin definiţiile :

1. Numim „*curent*", derivata în raport cu timpul a cantităţii, luată cu semn schimbat, adică : $I = -\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t$.

2. Numim „*densitate de curent*", vectorul $\vec{j}$, a cărui mărime este egală prin definiţie cu cantitatea ce trece în unitatea de timp prin unitatea de suprafaţă a unui corp, sau conductor, sau mediu care transmite cantitatea dintr-o zonă a spaţiului în alta, şi este orientată în direcţia normalei la această suprafaţă (care poate fi socotită ca o suprafaţă de separaţie), adică putem scrie :

$$\oint_{\Sigma} \vec{j} \cdot \mathrm{d}\vec{A} = I = -\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t$$

unde am notat cu Σ suprafaţa închisă care conţine cantitatea Q.

3. Vom numi „*densitate de cantitate*", limita către care tinde raportul dintre cantitatea ΔQ şi volumul ΔV, atunci cînd volumul tinde către un infinit mic fizic, adică :

$$\rho = \lim_{\Delta V \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}V}, \text{ de unde : } Q = \int_{V_\Sigma} \rho \cdot \mathrm{d}V$$

unde prin V_Σ am notat volumul cuprins în interiorul suprafeţei închise Σ.

Am putea spune că noţiunile astfel definite reprezintă generalizarea noţiunilor de curent, densitate de curent şi densitate, cunoscute în toată fizica.

Pentru a stabili acum ecuaţia de continuitate, vom folosi teorema lui Gauss-Ostrogradski, conform căreia, integrala de suprafaţă a densităţii de curent este egală cu integrala de volum a divergenţei acestui vector, integralele fiind considerate pe suprafaţa închisă, respectiv pe volumul definit de suprafaţa închisă Σ. Adică : $\oint_{\Sigma} \vec{j} \cdot \mathrm{d}\vec{A} = \int_{V_\Sigma} (\mathrm{div}\vec{j}) \cdot \mathrm{d}V$,

Din relaţia de definiţie a curentului : $I = -\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t$, obţinem în urma înlocuirilor :

$$\int_{\Sigma} \vec{j} \cdot \mathrm{d}\vec{A} = \int_{V_\Sigma} \mathrm{div}\vec{j} \cdot \mathrm{d}V = \frac{-\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{V_\Sigma} \rho \cdot \mathrm{d}V, \text{ sau : } \int_{V_\Sigma} \left(\mathrm{div}\, j + \frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} \right) \mathrm{d}V = 0.$$

Integrala trebuind să fie nulă pentru orice volum considerat ; pentru

anularea integralei trebuie să se producă anularea integrandului, adică avem :

$$\text{div } j + \frac{d}{dt}(\rho) = 0,$$ ecuație care constituie tocmai ecuația de continuitate.

Să remarcăm mai întîi că această ecuație se aplică aproape în toate capitolele fizicii ; cunoaștem astfel :

— ecuația de continuitate din căldură ;
— ecuația de continuitate pentru transportul de energie din mecanică ;
— ecuația de continuitate pentru transportul de energie din electricitate ;
— ecuația de conservare a sarcinii în electricitate ;
— ecuația de continuitate din mecanica fluidelor ;
— ecuația de continuitate din mecanica statistică
— ecuația de continuitate din mecanica cuantică, cazuri în care se relevă continuitatea curentului de probabilitate ; etc.

Să adăugăm la cele spuse aici asemănarea ecuației de continuitate cu ecuația lui Lagrange din mecanica analitică, și cu teorema lui Liouville din mecanica statistică ; toate aceste considerații, ne conduc la concluzia că ecuația de continuitate este o consecință a caracterului conservativ al diferitelor mărimi care intervin în ecuațiile de continuitate respective. Putem postula acum, fără a ne teme că vom face o greșeală, că întrucît ecuația de continuitate reflectă caracterul conservativ al oricărei mărimi, tuturor mărimilor conservative le va corespunde cîte o ecuație de continuitate, ca de exemplu masei, sarcinii electrice, energiei sistemelor închise, impulsului, etc.

Avem, în cazul ecuației de continuitate, un exemplu tipic de model pentru o desfășurare în care putem face abstracție de natura fenomenului sau mărimii studiate ; în fond, ecuația tratată reflectă numai o singură proprietate a mărimii studiate, și nu poate fi utilizată pentru a obține informații asupra altor proprietăți ale mărimii respective ; în cazul de față însă, această proprietate este de fapt o proprietate generală, mai ales dacă o legăm de noțiunea de închidere a unui sistem, așa încît introducerea ecuației de continuitate ne permite efectuarea unui nou pas în vederea stabilirii de noi analogii formale, urmat eventual de construirea unor modele potrivite.

4. Ecuații de propagare de primul ordin

În foarte multe cazuri, densitatea de curent depinde de o mărime de tip potențial, fiind proporțională cu gradientul acestei mărimi ; introducînd un factor de proporționalitate, k, care joacă rolul unei constante de material (și care va fi explicitat abia de teoriile microscopice), putem deci scrie :

$$\vec{j} = -k \cdot \text{grad } U,$$

și introducînd în ecuația de continuitate, obținem :

$$\text{div } (-k \text{ grad } U) = \frac{dQ}{dt};$$

În cazul cînd mărimea k este o constantă, putem scrie deci :

$$k \cdot \Delta U = \frac{d\rho}{dt}$$

relaţie care constituie o ecuaţie de propagare de primul ordin.

Să aplicăm această ecuaţie în cazul propagării căldurii, de exemplu : rolul potenţialului U îl va juca temperatura T, iar k va fi conductibilitatea termică, cantitatea Q, a cărei derivată în raport cu volumul este ρ, este tocmai cantitatea de căldură $Q = mc\delta T$, necesară pentru a ridica temperatura unui corp de masă m şi căldură specifică c, cu δT grade, ceea ce ne permite să scriem, dacă notăm densitatea de masă cu a : $\rho = ac\delta T$, şi înlocuind în relaţia precedentă, obţinem :

$k \cdot \Delta T = a.c. \frac{\delta T}{\delta t}$, unde, renunţînd la notaţia în δ, introdusă numai pentru a evita eventualele confuzii, putem scrie :

$\frac{dT}{dt} = \lambda \cdot \Delta T$, adică exact ecuaţia de propagare a căldurii, în lipsa convecţiei termice. Evident, dacă ţinem seama şi de alte fenomene decît de propagarea prin conductibilitate termică, ecuaţia se va complica în mod corespunzător.

În cazul cînd vrem să descriem difuzia unei substanţe în alta, sau fenomenul de dizolvare etc., atunci densitatea ρ se va înlocui prin concentraţia c; curentul de substanţă $\vec{j}$ va fi în acest caz proporţional cu gradientul concentraţiei (conform primei legi a lui Fick), coeficientul de proporţionalitate fiind constanta de difuzie D, adică : $\vec{j} = -D \text{ grad } c$, şi ecuaţia de continuitate devine :

$\frac{dc}{dt} + \text{div } \vec{j} = 0$; înlocuind, obţinem în final : $\frac{dc}{dt} = D \cdot \Delta c$, adică o ecuaţie formal identică cu precedenta.

Acelaşi rezultat se poate obţine şi pentru cazul cînd concentraţia unei substanţe într-un solvent se modifică din cauza unei reacţii chimice etc. Ceea ce este însă mai curios, este faptul că şi ecuaţia de difuzie a neutronilor într-un mediu dat, se poate scrie absolut analog, dacă observăm că şi neutronii pot constitui un curent de particule, avînd densitatea nv, unde n este numărul de neutroni existenţi în unitatea de volum, neutroni care se propagă cu viteza v, (mărimea nv a fost tradiţional numită flux de neutroni, deşi ea este de fapt un curent), iar curentul de neutroni satisface unei legi analoge cu legea lui Fick. Putem deci scrie : $j = -D \text{ grad } (nv)$, şi folosind din nou ecuaţia de continuitate, obţinem :

$$\frac{d(nv)}{dt} = D \cdot \Delta (nv),$$

sau, simplificînd viteza, întrucît ecuaţia a fost dedusă pentru cazul unor neutroni monoenergetici, găsim o ecuaţie absolut identică cu cele precedente.

Să discutăm mai în amănunt această ecuaţie, pentru a vedea care sînt eventualele posibilităţi de a utiliza aceste rezultate şi în alte cazuri similare.

a) Dacă nu ținem seama decît de difuzia (împrăștierea) neutronilor, și mediul nu este absorbant, atunci rămîne valabilă ecuația scrisă sub forma precedentă :

$$\frac{dn}{dt} = D \cdot \Delta n$$

b) Dacă ținem seama de faptul că neutronii sînt generați cu o viteză de S neutroni în unitatea de timp și de volum, atunci trebuie să introducem și acest nou termen, obținînd :

$$\frac{dn}{dt} = S + D \cdot \Delta n \quad \text{(generare + împrăștiere)}$$

c) În general nu există medii pur împrăștietoare ; orice mediu este mai mult sau mai puțin absorbant, viteza de pierdere a neutronilor prin absorbție în mediul dat, fiind proporțională cu fluxul de neutroni, constanta de proporționalitate fiind numită „secțiune eficace macroscopică de absorbție", Σ_a ; pentru acest caz, ecuația de difuzie se va scrie deci :

$$\frac{dn}{dt} = S + D \cdot \Delta n - nv\Sigma_a \quad \text{(generare + împrăștiere + absorbție)}$$

În teoria difuziei neutronilor se introduce apoi noțiunea de „letargie", ca logaritmul natural al raportului dintre energia inițială și cea finală a neutronului încetinit prin procese de ciocnire într-un mediu numit moderator ; letargia neutronilor măsoară de fapt scăderea vitezei lor, și cum din procesul de fisiune a uraniului rezultă neutroni de toate energiile între 0 și cca. 10 MeV, în ecuația de difuzie ar trebui (dat fiind că această ecuație este scrisă doar pentru neutroni monoenergetici) să introducem încă un nou termen, care să țină seama de trecerea neutronilor dintr-un interval de viteze (letargii) în altul, ceea ce echivalează cu un cîștig, sau cu o pierdere (generare sau absorbție) de neutroni ; pentru analogiile formale de care ne ocupăm, nu avem însă nevoie pentru moment de acest termen suplimentar, așa că nu îl vom mai scrie.

Să observăm că ecuațiile de mai sus ne permit și descrierea altor cazuri decît cele prezentate ; într-adevăr, dacă nu avem decît generare și absorbție, putem face abstracție de împrăștierea neutronilor, și ecuația devine :

$$\frac{dn}{dt} = S - nv\Sigma_a \quad \text{(generare + absorbție)}$$

Să tragem acum concluziile la acest punct.

1. Folosind ecuația de continuitate și o lege de material de tip legea conductibilității termice (care la rîndul ei este analogă cu legea lui Fick pentru difuzie, cu legea de difuzie a neutronilor și cu legea lui Ohm din electricitate, etc), se pot obține simultan ecuațiile de propagare de primul ordin, ecuațiile fiind de același tip, și formal echivalente cu ecuația de propagare a căldurii. Să notăm că, din punct de vedere formal, și ecuația lui Schrödinger din mecanica cuantică este tot o ecuație de propagare de primul ordin.

2. Toate observațiile, discuțiile, soluțiile, completările sau generalizările efectuate asupra uneia singure dintre aceste ecuații, pot fi extinse

asupra tuturor celorlalte, în limitele de valabilitate ale formalismului respectiv, care merge destul de departe, pentru a releva noi aspecte ale fenomenelor studiate. Pentru a fixa ideile, să presupunem că vrem să studiem un fenomen de ardere, produs în camera de ardere a unui motor termic; sîntem în prezența unor fenomene de generare de căldură, transmisie a căldurii prin conductibilitate și prin convecție, absorbție de căldură, toate aceste fenomene avînd loc într-un spațiu închis (camera de ardere) adică în condiții de valabilitate a ecuației de continuitate. Putem scrie pentru transmisia căldurii produse prin ardere o ecuație completată cu termenii corespunzători; dacă vrem însă să ținem seama și de convecție, în ecuație trebuie introdus încă un termen suplimentar.

3. Analogia, și deci posibilitatea de modelare, rămîn valabile numai dacă nu ținem seama: a) de natura fenomenului studiat, respectiv dacă nu intervin fenomene care să ne oblige să ținem seama de natura fenomenului; b) de structura microscopică a corpurilor care iau parte la desfășurarea fenomenelor studiate; în cazul neutronilor de exemplu, nu putem neglija decît într-o primă aproximație reacțiile nucleare dintre neutroni și atomii mediului moderator, caracterul cuantic al interacțiunilor respective, etc.

5. Ecuații de propagare de al doilea ordin

Ca și în cazul precedent, putem obține pe diferite căi, ecuația de propagare a undelor elastice; de exemplu., folosind legea fundamentală a mecanicii (enunțată de Newton) și legea lui Hooke, aplicate unui element elastic, sau folosind modelul coardei vibrante. Să exemplificăm pe acest al doilea caz; pentru aceasta să considerăm un element de coardă de masă $a \cdot dx$, unde am notat cu a, masa lineică a coardei respective. Considerînd că elementele coardei oscilează numai în lungul axei verticale **oz**, și notînd tensiunea în coardă cu T, rezultă că forțele de întindere din coardă în direcția axei **oz**, la capetele elementului considerat vor fi:

$$T_1 = -T \sin \alpha \cong -T \operatorname{tg} \alpha = -T \frac{\partial z}{\partial x}, \text{ respectiv } T_2 = T\left[\frac{\partial z}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right) dx\right],$$

ceea ce ne dă, conform legii lui Newton:

$$T_{\text{rezultant}} = T_2 - T_1 = T \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \cdot dx = a \cdot dx \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial^2 t}, \text{ de unde:}$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} \cdot \frac{a}{T};$$

Se constată apoi că ecuația unei unde care se propagă într-o coardă, și care este de forma: $z = z_0 \sin 2\pi \left(\frac{T}{t} - \frac{x}{\lambda}\right)$, derivată de două ori în raport cu timpul t și cu spațiul x, ne conduce la o ecuație de propagare de același tip, dar în care factorul de proporționalitate dintre derivata a doua în raport cu spațiul și derivata a doua în raport cu timpul, este inversul patratului vitezei de propagare; identificînd cele două ecuații, rezultă bine cunoscuta ecuație a vitezei undei, dedusă pentru prima oară de Newton. O ecuație similară se poate scrie și pentru propagarea undelor într-un mediu elastic (nedisipativ) etc. Demn de remarcat este faptul că și undele

electromagnetice, deşi de cu totul altă natură, satisfac unei ecuaţii de acelaşi tip. Ca şi în cazul precedent, dacă ţinem seama de faptul că mediul este disipativ, sau apar condiţii de mediu care joacă rolul unor factori perturbatori, etc., ecuaţiile de propagare trebuie completate cu termenii corespunzători. În linii mari, rămîn însă valabile aceleaşi concluzii care sînt general valabile pentru toate analogiile formale.

6. Concluzii

Din cele expuse mai înainte, putem trage următoarele concluzii:

1. Există în fizică numeroase cazuri, în care desfăşurarea fenomenelor este analogă, în anumite limite. Din punct de vedere formal, ecuaţiile cu ajutorul cărora descriem aceste fenomene sînt identice, în limitele ipotezelor enunţate anterior.

2. Existenţa acestor analogii formale, dintre care unele prezintă caractere similare pentru o gamă destul de largă de condiţii, ne permite nu numai studiul unui fenomen cu ajutorul altuia sau utilizarea rezultatelor obţinute într-un caz, la altul, ci chiar modelarea fenomenelor fizice unul pe celălalt, urmată, eventual, de aprofundarea studiului ambelor fenomene pe modelul constituit. Prin aceasta înţelegem, că poate profita de cercetarea efectuată pe model atît studiul fenomenului modelat, cît şi studiul fenomenului efectiv realizat în model.

3. Valabilitatea rezultatelor pentru cazul studiat trebuie verificată cît mai riguros posibil, întrucît există, în toate aceste cazuri, pericolul de a depăşi, printr-o extindere nepermisă, domeniul de valabilitate al similitudinii.

4. Limitarea domeniului de valabilitate a similitudinii este datorită:

a — scării diferite a instalaţiilor în care se produc (studiază) fenomenele (modelarea la scară redusă, sau pe machete);

b — naturii diferite a fenomenelor care se modelează, formal echivalente;

c — neglijării aspectelor (fenomenelor, structurilor etc), considerate în prima aproximaţie ca neesenţiale, dar care se pot dovedi, fie prin schimbarea scărilor (dimensiunilor geometrice), fie prin schimbarea condiţiilor de desfăşurare a fenomenelor respective, mult mai importante ca participare la rezultatul final, decît se apreciase iniţial;

d — neglijării structurii microscopice a corpurilor;

e — în cazul modelării pe calculatoare, trebuie să adăugăm la toate aceste cauze de limitare şi aproximaţiile admise ca valabile cu ocazia stabilirii a însăşi ecuaţiilor folosite pentru studiul fenomenelor respective.

5. Principalul avantaj al folosirii analogiilor formale, ca şi al modelării pe calculatoare, îl constituie desigur posibilitatea, uneori foarte rodnică, de a extinde rezultatele unui domeniu în alte domenii, legate sau nu de cel în care s-au obţinut rezultatele respective, ca de exemplu folosirea rezultatelor din electricitate în studiul sonicităţii.

6. Pentru exemplificare, au fost prezentate posibilităţile de modelare prezentate de analogiile formale existente între fenomenele cu caracter de atenuare sau saturaţie, analogia dintre ecuaţiile de propagare de tip ecuaţia căldurii (pentru care autorul ar propune denumirea de ecuaţii de propagare de primul ordin), şi analogiile dintre ecuaţiile de propagare de tip ecuaţia undelor (pentru care autorul propune denumirea de ecuaţii de propagare de al doilea ordin). S-a arătat că începînd cu modul de dedu-

cere şi terminînd cu modul de interpretare a rezultatelor, analogiile formale permit modelarea unui fenomen pe altul, extinderea rezultatelor prin analogie etc., insistîndu-se totodată asupra limitărilor acestei metode de studiu.

MODELAREA ŞI LUCRĂRILE DE LABORATOR ALE ELEVILOR

prof. *IUNIAN CHELU* Giurgiu

Lucrările care se efectuează cu elevii în laboratoarele şcolare sînt în esenţă lucrări de măsurare a unor mărimi fizice, sau de punere în evidenţă a fenomenelor studiate teoretic în cadrul cursului de fizică, sau de manipulare a unor aparate folosite în diverse procese de producţie. Ele au rolul de a forma deprinderi de lucru şi de gîndire, deci au caracter formativ, precum şi rolul de a transmite o nouă cantitate de informaţie privind fenomenele aflate în studiu, prin problemele conexe pe care le pune efectuarea lor. Înzestrate cu aceste două calităţi, lucrările de laborator, au reprezentat din totdeauna un mijloc eficient de iniţiere în fizică. În condiţiile perfecţionării învăţămîntului, în sensul sporirii funcţiei lui formative, importanţa lor creşte şi mai mult tocmai datorită capacităţii de influenţare de care acestea dispun.

În cele ce urmează, încerc să demonstrez această afirmaţie, prin prezentarea unor exemple de lucrări de laborator al căror conţinut se înscrie foarte bine pe direcţia de mai sus. Cu alte cuvinte, încerc să arăt că se pot efectua cu elevii mai mari, din clasele a XI-a şi a XII-a, un alt tip de lucrări, care urmăresc stimularea creativităţii, a spiritului de cercetare şi care îl solicită deci şi pe alte planuri decît lucrările din clasele mai mici. Aceste lucrări au la bază modelarea prin analogie şi similitudine, metode de cercetare experimentală de mare importanţă în epoca noastră şi urmăresc tocmai însuşirea acestor metode de către elevi, de timpuriu.

Lucrările au un grad de dificultate mai ridicat decît al celor obişnuite şi presupun o seamă de deprinderi experimentale deja formate, de aceea ele pot fi efectuate de către elevii mai buni la fizică şi care doresc o astfel de pregătire, deci pot avea caracter facultativ. Un alt motiv care cere ca aceste lucrări să se efectueze cu elevii mai mari şi mai buni la această disciplină, îl constituie faptul că necesită o cunoaştere mai aprofundată a rolului pe care îl are metoda modelării în dezvoltarea fizicii sau în tehnică, ori aceasta nu poate fi realizată decît după cel puţin doi ani de studiu în acest sens.

Dat fiind faptul că modelarea prin analogie se face astăzi în mod curent cu ajutorul modelelor electrice, sau electronice, este de la sine înţeles că o astfel de activitate cu elevii presupune însuşirea fundamentelor electricităţii şi a manipulării aparaturii din acest domeniu. Acesta este un alt motiv care determină introducerea unor astfel de lucrări la sfîrşitul clasei a XI-a sau în cl. XII-a.

Prima lucrare pe care am s-o prezint amănunțit pentru a o folosi drept reprezentant al acestei categorii de lucrări este :

„Modelarea cîmpului electrostatic cu ajutorul cîmpului electrocinetic"

Cîmpurile electrostatice, caracterizate calitativ prin forma și așezarea liniilor de cîmp, iar cantitativ prin valoarea intensității în fiecare punct, sînt studiate în școală cu ajutorul a diferite substanțe care presărate în regiunea dată, pot da o imagine vagă a spectrului liniilor. Această imagine reprezintă un model material analogic al cîmpului electrostatic, incapabil de a fi prelucrat în scopul extragerii unei cantități mai mari de informație. De aceea, studiul cîmpului unei sarcini fixe se înlocuiește, în cadrul acestei lucrări cu studiul cîmpului unui curent electric staționar într-un lichid slab conductor.

Într-un vas (cuvă din stiplex) se introduc doi electrozi de formă dreptunghiulară, sau cilindrică, conectați la o sursă de curent, în lichid ia naștere un cîmp electric, a cărui intensitate variază în diferite puncte în funcție de forma electrozilor și de diferența de potențial dintre ei. Deoarece conductibilitatea lichidului este foarte slabă în raport cu a electrozilor, se poate considera că electrozii sînt suprafețe echipotențiale.

Cu ajutorul a două sonde metalice, conectate la un instrument de zero, cu rezistență interioară mare (20 kW/volt), se pot găsi rapid toate punctele care au același potențial. După ce liniile echipotențiale au fost determinate se poate trasa oricare linie de cîmp, avînd în vedere ortogonalitatea lor.

Se poate studia cu ajutorul acestui model:

— Spectrul liniilor echipotențiale în cîmpuri create de electrozi plani de polaritate contrară.

— Spectrul liniilor echipotențiale între doi electrozi cilindrici de polaritate contrară.

— Spectrul liniilor echipotențiale, între electrozi de aceeași polaritate.

— Variația intensității cîmpului pe o linie de cîmp.

Pentru buna reușită a încercărilor trebuie să se mai țină seama de următoarele indicații :

a). Sondele metalice trebuie să aibă numai vîrfurile descoperite, restul trebuie să fie în manta de vinilin pentru a avea contact cu apa numai în regiunea apropiată de fundul vasului (studiul cîmpului se face într-o secțiune plană).

b). În apa din vas se pun numai cîteva picături de acid sulfuric pentru a mări puțin conductibilitatea.

c). Sub vasul transparent se pune o hîrtie milimetrică pe care s-au trasat două axe ortogonale de coordonate și linii ajutătoare de orientare.

d). Cu ajutorul divizorului de tensiune se potrivește tensiunea astfel încît, așezînd sondele în lichid la 5 cm una de alta, acul instrumentului să fie deviat la maximum.

e). Se menține sonda S_1 în originea sistemului și cu S_2 se caută punctele pentru care acul instrumentului rămîne la zero.

f). Pentru studiul variației intensității cîmpului pe o linie, se lipesc cele două sonde și se măsoară distanța dintre vîrfuri (Δr) (între ele fiind

două straturi de vinilin), apoi ne deplasăm cu ele pe o linie şi notăm tensiunea indicată de aparat de la o regiune la alta (Δu). În aceste condiţii :

$$E = -\frac{\Delta u}{\Delta r}$$

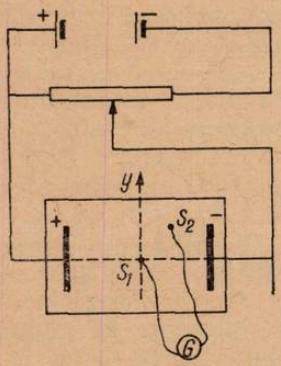


Fig. 1

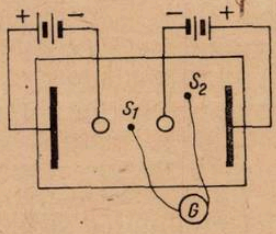


Fig. 2

O altă lucrare bazată pe modelarea prin similitudine este :

Studierea profilelor machetă cu ajutorul suflătorului de aer I.M.D.

Scopul acestei lucrări este stabilirea relaţiei dintre rezistenţa la înaintare prin fluide şi forma suprafeţei, aria ei, precum şi viteza fluidului. Pentru asta este nevoie de un dinamomentru sensibil, de profile de diferite forme şi arii (cu condiţia de a nu depăşi aria eficace a sufleriei.) Pentru măsurarea vitezelor aerului putem recurge la anemometrul din trusa meteorologică I.M.D., după care le înscriem pe suportul reostatului de pornire. Cu ajutorul acestei instalaţii se poate demonstra faptul că rezistenţa întîmpinată de o suprafaţă plană, aşezată oblic faţă de direcţia de înaintare, nu acţionează în centrul suprafeţei, ci în jumătatea înclinată spre curent, prin echilibrarea ei împotriva rotaţiei în jurul axei.

O altă lucrare interesantă este studierea pierderilor de energie electrică pe o linie de transport, pe o machetă, sau a liniilor trifazice neechilibrate în diferite condiţii de neechilibrare.

Studierea efectului Peltier este un alt prilej de a apela la metodologia modelării.

Se ştie că la locul sudurii a două metale diferite, se degajă sau se absoarbe, în funcţie de sensul curentului, o cantitate de căldură Q_p (căldură Peltier) diferită de „căldura Joule" Q_j. Această cantitate de căldură este dată teoretic (pe modelul electronic) de relaţia :

$$Q_p = it\frac{KT}{e}\cdot \ln\frac{n_1}{n_2}$$

La temperatura $T = 300°K$.

$$K_0 = \frac{KT}{e}\cdot \ln\frac{n_1}{n_2} \approx 0{,}03 \text{ V}$$

deci

$$\boxed{Q_p = 0{,}03\ it}$$

Lucrarea la care mă refer urmăreşte confirmarea sau infirmarea rezultatului obţinut pe model. Această lucrare nu constituie deci un studiu pe model ci stabilirea raportului dintre model şi original. Pentru realizarea ei se ia un sistem de două metale sudate, aşezate în două calorimetre ca în figură.

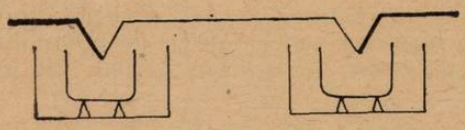


Fig. 3

Pentru primul calorimetru:

$$Q_I = Q_j + Q_p\ (mc + p)\ (T' - T_0)$$

Pentru al doilea:

$$Q_{II} = Q_j - Q_p = (mc + p)\ (T'' - T_0).$$

unde m — masa lichidelor din calorimetre.
c — căldura lor specifică.
p — echivalentul în apă al calorimetrelor.
T', T'' — Temperaturi finale.
T_0 — Temperatură iniţială.

$$Q_p = \frac{mc + p}{2}\ [(T'' - T_0) - (T' - T_0)]$$

$$Q_p = \frac{mc + p}{2}\ \Delta T$$

Dar:

$$Q_p = 0{,}03\ it$$

Deci:

$$\boxed{\frac{mc + p}{2} \cdot \Delta T = 0{,}03\ it}$$

Dacă vom constata că $\Delta T \sim it$, atunci una din concluziile teoriei modelului coincide cu originalul, iar dacă vom deduce din calcule că valoarea lui K_0 este apropiată de 0,03, atunci înseamnă că modelul electronic descrie bine efectul Peltier.

Pentru ca lucrarea să iasă bine trebuie ca vasele calorimetrice să fie două vase Dewar (termosuri), identice. Studiul se poate face pentru Fe — Constantan, la curenţi de 2—3 A şi pentru timpi de ordinul sutelor de secunde.

Numărul lucrărilor bazate pe metoda modelării poate fi înmulţit, însă cu elevii nu trebuiesc făcute prea multe. Aceste lucrări nu urmăresc numai studiul pe model ci şi raportul dintre model şi original.

ELEMENTE DE PROBLEMATIZARE ÎN PREDAREA CHIMIEI

prof. *ANA BEJENARU* Cîmpulung-Moldovenesc

1. Considerațiuni teoretice.

Cunoștințele de chimie modernă, se apropie foarte mult de fizică și matematică prin faptul că operează cu simboluri, exprimă legități și raporturi matematice, reflectă dependența cauză-efect în comportarea fizico-chimică a substanțelor ca rezultat al compoziției și structurii atomice sau moleculare.

Descriptivismul în predarea chimiei este de mult depășit. Predarea experimentală (prin demonstrații și lucrări de laborator) a chimiei în sens clasic, nu mai satisface nici ea cerințele actuale ale modernizării învățămîntului.

Pedagogul german K. Haspas din R.D.G. consideră: „că prin experiment nu trebuie înțelese numai acțiunile demonstrative sau practice care se bazează pe utilizarea unei aparaturi speciale sau a unor acțiuni instrumentale, ci și o gamă largă de alte acțiuni ca, de pildă, crearea unei motivații, *formularea unei probleme*, construirea de ipoteze, elaborarea unor sisteme de experimentare, adică tot ceea ce în mod curent se înțelege prin experiment în cercetarea științifică".[1]

În condițiile în care, în activitatea instructiv-educativă accentul trebuie să cadă pe latura formativă a acestuia, predarea problematizată se impune ca o cerință imperioasă a didacticii.

Considerînd caracterul problematic al predării o necesitate esențială, Dr. F. Fischbein, apreciază cerințele acestuia astfel: „cunoștințele să nu fie predate doct, ci pe cît posibil, să apară ca răspunsuri la probleme pe care omenirea și le-a pus, ca răspunsuri la probleme pe care elevii înșiși să fie stimulați să și le pună". [2]

La chimie ca și la alte obiecte cunoștințele nu mai trebuiesc prezentate expozitiv și prin enumerare de proprietăți fizice, chimice, întrebuințări, care să creeze elevilor impresia de necuprins a acestor cunoștințe. Elevii să fie permanent stimulați prin întrebări, să li se dea sarcini cognitive mai complicate, pentru a afla ceva nou prin eforturi proprii, să fie puși în situația de a utiliza cunoștințele în explicarea unor fenomene" [3].

Importanța acestei metode recomandate pentru activitatea didactică rezultă și din aprecierea conf. univ. Vasile Bunescu după opinia căruia, problematizarea în predarea cunoștințelor înseamnă punerea elevului în fața unei probleme care-l obligă la restructurarea întregului sistem de reprezentări acumulate pînă atunci pe cale empirică sau prin cunoaștere, pentru integrarea în logica științifică, problematizarea reprezentînd o reconsiderare continuă a întregului sistem de cunoștințe al elevului.

În organizarea predării problematizate a cunoștințelor de chimie am plecat de la constatarea și recunoașterea faptului că actualele manuale de chimie sînt modernizate în cea ce privește conținutul lor. Privit prin prisma noilor metode de cercetare și interpretare a structurii precum și a modului de redare grafică, acest nou conținut impresionează și pune pe

---

[1] Metodica utilizării metodelor didactice. Gazeta învățămîntului 28 februarie 1969.

[2] Dr. *E. Fischbein* — Gîndirea productivă. Gazeta învățămîntului din 28.III.1969.

[3] *Paul Popescu Neveanu.* Studii de didactică și psih. înv. pag. 41 Editura didactică și pedagogică București, 1944.

elevi în fața inaccesibilului aparent. Pe lîngă aceasta, caracterul fragmentar al prezentării grupelor de substanțe crează dificultăți în surprinderea logicii interne a obiectului, fapt pentru care rolul profesorului constă în a conduce pe elevi în căutarea și găsirea firului conducător în însușirea cunoștințelor de chimie. Pe lîngă alte metode și procedee am găsit, că o cale importantă pentru a reține ce este esențial, caracteristic și general, utilizînd operațiile gîndirii o constituie problematizarea.

Folosind această cale la clasele X—XII în anul școlar 1967—1968 și în prezent, am evitat folosirea claselor-martor considerînd aceasta o pierdere pentru elevii claselor respective pentru care lucrarea este lipsită de grafice și procentaje.

Am realizat cadru problematizat în :

— predarea noilor cunoștințe ;

— verificarea orală și scrisă a elevilor ;

— efectuarea experiențelor demonstrative și a lucrărilor de laborator ;

— formularea și rezolvarea problemelor.

2. Prezentarea cîtorva aspecte ale predării problematizate.

a) Predînd legăturile chimice la clasa a X-a, care reprezintă fundamentul tuturor celorlalte cunoștințe de chimie, am prezentat elevilor problematic și alte numeroase exemple pe lîngă cele din manual, precum și celelalte tipuri de legături chimice (prin punți de hidrogen, legătura metalică, legătura Van der Waals), subliniind totodată interdependența dintre tipurile de legături — structura substanțelor și proprietățile lor fizico-chimice.

Întrebările :

— care este cauza reacțiilor chimice ?

— ce transformări se petrec cu elementele chimice care reacționează ?

— care este rezultatul reacțiilor chimice, comunicate elevilor înainte de a începe predarea, creează o tensiune de lucru, mobilizează elevii spre căutare și pe baza cunoștințelor anterioare ei reușesc să descopere mintal legăturile care se stabilesc în interacția elementelor pentru formarea moleculelor.

Pe baza cunoștințelor despre locul elementelor în sistemul periodic și a proprietăților electrochimice care decurg din aceasta, elevii înțeleg și anticipează soarta atomilor reactanți prin prisma cerinței regulii lui Kossel — Langmuir — Levis. Deci este momentul favorabil punerii elevilor în fața problemei : Cum se poate realiza cerința regulii lui Kossel ? Răspunsul logic la această întrebare care și-o pun elevii este dat prin prezentarea celor două alternative — transfer sau punere în comun — legătura electrovalentă și covalentă.

Același cadru problematic l-am menținut și la celelalte lecții despre legăturile chimice.

Pentru a verifica măsura în care elevii și-au însușit complexitatea problemelor ridicate de studiul legăturilor chimice, am pus elevii în cadrul unei ore de recapitulare, în situația de a reda electronic și structural formulele unor substanțe solicitînd precizarea tipului de legătură și interpretarea lui.

Denumirile substanțelor :

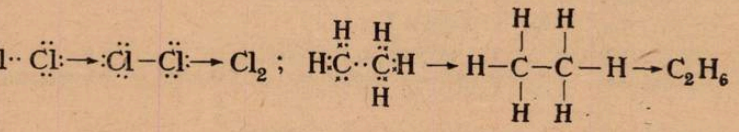
$HF \rightarrow$ acid fluorhidric $\quad N_2 \rightarrow$ Azot

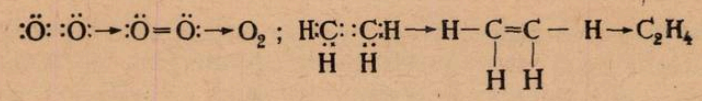
$CaO \rightarrow$ oxid de calciu $\quad H_2O \rightarrow$ Apă

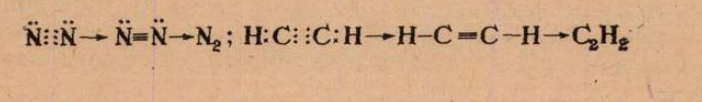
H_2S →hidrogen sulfurat H_3PO_3 → Acid fosforos
O_3→ Ozon $HMnO_4$ → Acid permanganic
Li_2S →Sulfură de litiu.

A fost o verificare frontală a tuturor elevilor, în sensul că toţi au lucrat pe maculatoare, denumirile substanţelor fiind scrise pe tablă. Din cei 10 elevi controlaţi prin sondaj, şase au dat răspunsuri precise şi complete.

Pentru legătura simplă, dublă şi triplă, am folosit pe lîngă exemplele din manual, cazul carbonului capabil să formeze prin covalenţă aceste trei tipuri de legături anticipînd sub aspect cognitiv de perspectivă, unele probleme de structură ale chimiei organice :







Un exerciţiu, deosebit oarecum de primul, am dat clasei cu ocazia unei verificări obişnuite. Dintr-un grup de mai multe substanţe ale căror formule s-au scris pe tablă, elevii au avut obligaţia să surprindă numai acele formule ale substanţelor care indicau o legătură covalentă ; pentru ca răspunsul să fie complet, cîţiva elevi au fost solicitaţi să argumenteze şi tipul de covalenţă prin redarea grafică. Acest tip de exerciţii a solicitat gîndirea elevilor în căutarea şi determinarea tipului de legătură prezent în una sau alta din substanţele scrise pe tablă.

La lucrările scrise trimestriale am formulat diferenţiat pe clase subiectele pentru a constata măsura în care, cadrul problematizat valorifică sau nu pregătirea anterioară a elevilor.

La una din clase subiectul a fost : „explicaţi şi exemplificaţi legătura covalentă şi electrovalentă", în timp ce la altă clasă am cerut elevilor ca pe baza numirii unui grup de substanţe să identifice şi să explice tipurile de legături chimice.

Deşi subiectul are acelaşi conţinut, a angajat pe elevi, în primul caz, să facă o descriere şi să-şi aleagă exemple simple (din manual) ocolind chiar exemplele dificile făcute în predarea problematizată, în timp ce în al doilea caz, pe lîngă faptul că elevii au fost puşi în situaţia să ateste pregătirea în spirit problematizat, au menţionat şi alte cazuri similare din cele întîlnite.

b) Structura substanţelor organice nu este întotdeauna considerată de manual ca punct de plecare pentru studierea comportării fizico-chimice a substanţelor respective şi nu ţine seama nici de cunoştinţele căpătate de elevi în clasele anterioare cu privire la legăturile chimice.

De aceea procedînd așa cum am menționat mai sus (pentru clasa X-a) am realizat corelația problemelor privind structura substanțelor organice cu teoria legăturilor chimice începînd cu lecția referitoare la particularitățile C și H.

Lecțiile introductive în chimia organică referitoare la hidrocarburi și funcțiunile organice, sarcină cognitivă de lungă durată, le-am prezentat elevilor sub forma unei clasificări a substanțelor organice pe baza tipurilor de legătură și a grupărilor funcționale.

Tabloul de clasificare al substanțelor organice a fost dat elevilor nu pentru memorat ci ca instrument de lucru cu perspectivă în studiul chimiei organice.

Urmărind în predare dependența proprietăților fizico-chimice de structura substanțelor, elevii au făcut cunoștință succesiv cu legătura simplă foarte stabilă realizată de electroni sigma (σ), legătura dublă și triplă instabilă realizată prin electroni foarte mobili pi (π) și legătura aromatică de un tip deosebit. Conduși în interpretarea consecințelor ce decurg de aici, elevii au fost în măsură să stabilească unele reacții chimice caracteristice iar altele să fie cauzal și logic înțelese, fapt care le-a permis să stabilească prin ce se aseamănă și prin ce se deosebesc din punct de vedere al comportării chimice — alchenele, dienele și alchinele față de alcani precum și hidrocarburile aromatice față de hidrocarburile saturate și nesaturate. În felul acesta a fost solicitată activitatea gîndirii elevilor, căutarea pe bază de cauzalitate și menajarea memoriei, convingînd pe elevi că chimia nu este apanajul memoriei ci al raționamentului logic. Aceeași cale am urmat-o și în predarea funcțiunilor organice, unde pregătirea teoretică anterioară a permis elevilor un atac frontal atît asupra interpretării structurii în lumina concepțiilor moderne cît și al comportării fizico-chimice a substanțelor.

c) Fenomenul de izomerie cu care elevii fac cunoștință treptat, pe măsură ce studiază grupele de substanțe organice, l-am prezentat elevilor sub forma unui tablou complet al principalelor tipuri de izomerie — ca o sarcină cognitivă de perspectivă pentru a urmări și completa pe parcurs cu exemplele cele mai potrivite, fiecare tip în parte.

izomerie
- plană
  - de catenă
  - de poziție
  - funcțională
- geometrică, cu formele
  - cis
  - trans
- optică, cu enantiomerii
  - dextrogir
  - levogir

În cadrul orelor de recapitulare, elevii de clasa a XII-a care au studiat principalele grupe de substanțe au fost puși să aplice cunoștințele lor cu privire la acest fenomen rezolvînd probleme de tipul celor de mai jos :

— denumirea pe baza formulelor a unor izomeri cu o structură mai complicată conform nomenclaturii cunoscute ;

— determinarea izomerilor de poziţie la funcţiunile organice hidroxilate şi halogenate (şi la alte funcţiuni organice);

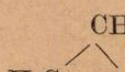
— găsirea unor izomeri funcţionali care să corespundă formulelor, ca de exemplu:

$$C_3H_6O;\ C_6H_{12}O;\ C_4H_7ON;\ CH_3O_2N.$$

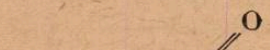
Avînd cunoştinţele necesare, creativitate în gîndire şi imaginaţie, elevii se întrec să descopere un număr cît mai mare de substanţe care să corespundă strict formulelor date.

Prezint cîteva funcţiuni organice care corespund formulei C_3H_6O:

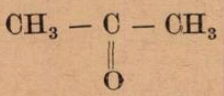
$H_2C = CH - CH_2 - OH \rightarrow$ alcool alilic



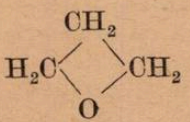
→ ciclopropanol



→ aldehida propionică



→ acetona



→ propilen oxid (trimetilen oxid)

$H_2C = CH - O - CH_3 \rightarrow$ metil vinil eterul.

d). Elementul problematic al lucrărilor de laborator a fost inclus în etapa de efectuare a experienţelor şi apoi în alcătuirea referatului pe baza rubricilor impuse:

— experienţe executate;

— procedee folosite;

— observaţii şi interpretarea celor observate.

e). O altă situaţie de problematizare se referă la exerciţiile — probleme din chimia organică, în care elevii sînt puşi să aleagă dintr-un lanţ de reacţii cunoscute, dintr-un bogat volum de cunoştinţe, numai pe cele necesare care să-i conducă mintal, la rezultatul obţinut de fluxul tehnologic în industrie (dacă acesta este confirmat sau nu din punct de vedere practic) în cazul indicat de problemă.

Iată cîteva exemple:

— obţinerea D.D.T-ului (insecticid) folosind ca materii prime metanul şi clorul;

— pornind de la metan să se obţină fibra sintetică — melana;

— plecînd de la o hidrocarbură de cracare, butanul, aplicaţi tipurile de reacţii corespunzătoare şi obţineţi cauciucul românesc (S K M S);

— indigoul, un colorant de cadă, se obţine sintetic prin oxidarea indoxilului; obţineţi indoxilul folosind ca materii prime metanul şi alte substanţe auxiliare;

— prin hidroliza căror compuşi halogenaţi puteţi obţine alcooli-fenoli, aldehide şi acizi organici?

3. Concluzii.

Calea problematizată a predării chimiei se impune ca necesară şi utilă în condiţiile modernizării metodelor de predare. Ea asigură :

— antrenarea elevilor în procesul cunoaşterii pe baza participării active şi conştiente în toate etapele lecţiei şi formelor de activitate specifice predării chimiei ;

— însuşirea cunoştinţelor pe bază logică, prin comparaţie, analogie, analiză, sinteză, cauzalitate şi ca răspuns la întrebări izvorîte din curiozitate şi interes pentru cunoaştere ;

— calitatea ridicată a pregătirii elevilor, atestată de valoarea răspunsurilor orale, a lucrărilor scrise, a creşterii numărului de rezolvitori de probleme la R. F. C. B., rezultatele din ce în ce mai bune obţinute la olimpiadă şi o mai evidentă apropiere a elevilor faţă de obiect ;

— creşterea accesibilităţii cunoştinţelor de chimie care par aride şi cu un grad mare de dificultate pentru elevi.

Fiindcă nu necesită tehnici deosebite, această cale de predare este accesibilă oricărui profesor de chimie preocupat de creşterea calităţii, predării obiectului.

ASUPRA FORMALIZĂRII PRINCIPIULUI DE COMPLEMENTARITATE AL LUI BOHR

de *ION-MIHAI MARINESCU*-Iaşi

Pentru a interpreta rezultatele mecanicii cuantice într-un sistem lipsit de contradicţii, N. Bohr a enunţat, referitor la modul de descriere a proceselor atomice, principiul complementarităţii. Acest principiu îşi are originea în relaţiile de nedeterminare ale lui W. Heisenberg. Considerînd cazul cel mai simplu posibil al unei microparticule caracterizate dinamic respectiv prin coordonata q şi impulsul p sau prin energia E, la momentul t, prepupunînd că în urma unei experienţe am putut determina q şi p respectiv cu erorile Δq şi Δp sau E şi t respectiv cu erorile ΔE şi Δt, între menţionatele mărimi dinamice există totdeauna relaţiile :

$$(1_1) \qquad \Delta q \cdot \Delta p \geqslant h$$

$$(1_2) \qquad \Delta E \cdot \Delta t \geqslant h$$

în care h reprezintă constanta lui Planck. După cum se ştie relaţiile (1_1) şi (1_2) reprezintă relaţiile de nedeterminare ale lui Heisenberg scrise în cazul monodimensional. Conform relaţiei (1_1) dacă printr-o experienţă determinăm foarte precis poziţia q a unei microparticule, adică cu o eroare Δq foarte mică şi apropiată de zero, impulsul p al microparticulei rămîne complet nedeterminat, adică conform cu relaţia (1_1) eroarea Δp pe care o comitem la determinarea lui p trebuie să fie foarte mare. Invers, determinînd foarte exact impulsul p, coordonata q rămîne complet nedeterminată.

La fel putem spune, conform relației (1_2) că dacă am putut determina precis energia totală E a microparticulei, timpul t asociat energiei E rămîne complet nedeterminat. Invers, la un moment t precis determinat, valoarea E a energiei rămîne complet nedeterminată.

Din punct de vedere experimental, determinarea simultană a mărimilor dinamice p, q sau t, E nu este posibilă, astfel încît determinării lui p și q sau t și E le corespund condiții experimentale care se exclud reciproc. Aceste condiții sînt considerate după Bohr „complementare" pentru că, după cum se exprimă el, „reprezintă o cunoaștere la fel de esențială pentru sistemele atomice și că împreună epuizează această cunoaștere".

Conform acestui principiu, dacă anumite experiențe efectuate asupra microobiectelor în scopul de a determina anumite proprietăți, le determină efectiv, *alte* experiențe pot determina proprietăți care stau în raport de excluziune cu primele. Bohr a dat o mare extensiune acestui principiu aplicîndu-l în domenii foarte diferite de fizică cum ar fi biologia, psihologia sau sociologia. Menținîndu-ne în cadrul microfizicii, de exemplu, dacă efectuarea anumitor experiențe pune în evidență natura corpusculară a microobiectelor cu care se experimentează, alte experiențe pot pune în evidență natura ondulatorie a microobiectelor, cu toate că conceptele de undă și corpuscul stau în raport de excluziune reciprocă dacă se referă la același microobiect. Desigur nu există nici o contradicție dacă admitem că în anumite condiții furnizate de experiența pe care o efectuăm, microobiectul apare sub aspect ondulator și în alte condiții experimentale apare sub aspect corpuscular. E de neconceput însă o aceeași experiență, din care să concludem că microobiectul are simultan proprietăți ondulatorii și corpusculare. O astfel de concluzie este evident contradictorie și neconformă cu principiul de complementaritate.

Scopul articolului de față îl constitue problema formalizării principiului de complementaritate, cu alte cuvinte problema de a găsi un aparat matematic adecvat care să exprime principiul de complementaritate.

Principiul de complementaritate se poate formaliza pe de o parte în cadrul *teoriei generale a mulțimilor* și pe de alta, în cadrul *logicii matematice bivalente*. De aceea, voi începe prin a expune noțiunile fundamentale necesare în expunere atît din teoria generală a mulțimilor cît și din logica matematică bivalentă.

Fie E o mulțime care conține un număr finit (sau infinit) de elemente. Dacă a este un element care aparține mulțimii E, scriem $a \in E$. Dacă a nu aparține lui E, vom scrie $a \notin E$.

Dacă E' este o mulțime care conține o parte din elementele lui E și numai pe acestea, spunem că E' este o submulțime a lui E sau că mulțimea E' este *inclusă* în mulțimea E ceea ce scriem:

$$E' \subset E$$

sau că mulțimea E conține mulțimea E' ceeace scriem:

$$E \supset E'$$

Fie E_1 și E_2 două mulțimi conținînd fiecare un număr finit (sau infinit) de elemente; mulțimea care conține toate elementele aparținînd lui E_1 și toate elementele aparținînd lui E_2 și numai pe acestea, se numește *reuniunea* mulțimilor E_1 și E_2; fie E_3 această mulțime; vom scrie:

$$E_3 = E_1 \cup E_2$$

Mulțimea E_4 care conține elementele comune lui E_1 și E_2 și numai pe acestea se numește *intersecția* mulțimilor E_1 și E_2 și se scrie:

$$E_4 = E_1 \cap E_2$$

Mulțimea care nu conține nici un element se numește *mulțimea vidă* și se notează cu semnul Ø.

Fie acum E o mulțime finită (sau infinită); fie E' o submulțime a lui E conținînd toate elementele care posedă o anumită proprietate P și numai pe acestea. Submulțimea lui E conținînd elementele *care nu posedă proprietatea P* se numește *complementara lui E' relativă la E* și se notează $\mathbf{C}_E E'$.

Fie E o mulțime finită (sau infinită) de elemente și fie E' o submulțime a ei conținînd toate elementele care posedă o anumită proprietate P; este evident, în virtutea celor expuse pînă acum că putem scrie următoarele relații:

$$(2_1) \qquad E' \cup \mathbf{C}_E E' = E$$

$$(2_2) \qquad E' \cap \mathbf{C}_E E' = \text{Ø}$$

Relațiile (2_1) și (2_2) *sînt duale* în sensul că putem trece de la (2_1) la (2_2) prin înlocuirea lui $\cup$, E respectiv cu $\cap$, Ø și invers, de la (2_2) la (2_1) prin înlocuirea lui $\cap$, Ø respectiv cu $\cup$, E.

Putem afirma acum că principiul de complementaritate al lui Bohr *este formalizat în cadrul teoriei generale a mulțimilor prin relațiile* (2_1) *și* (2_2). Putem interpreta de exemplu relațiile de nedeterminare (1_1) în limbajul teoriei mulțimilor prin relațiile (2_1) și (2_2).

Într-adevăr, să luăm în E mulțimea tuturor experiențelor prin care putem determina cu precizie fie coordonata q a microparticulei fie impulsul său p. E' reprezintă mulțimea tuturor experiențelor prin care putem determina cu precizie pe q. $\mathbf{C}_E E'$ va reprezenta atunci mulțimea tuturor experiențelor prin care putem determina cu precizie pe p. Relația (2_1) ne arată că putem determina cu precizie sau pe q sau pe p. Relația (2_2) ne arată că nu putem determina simultan pe q și p, întrucît mulțimea experiențelor prin care se determină simultan q și p este vidă. Relația de nedeterminare (1_2) se interpretează în cadrul teoriei mulțimilor în mod asemănător prin relațiile (2_1) și (2_2). Un alt exemplu, tot din microfizică este următorul: Luăm în E mulțimea tuturor experiențelor prin care se dovedește fie caracterul corpuscular al microparticulei, fie cel ondulator. E' reprezintă mulțimea tuturor experiențelor prin care se dovedește caracterul corpuscular al microparticulei. $\mathbf{C}_E E'$ va reprezenta mulțimea tuturor experiențelor prin care se dovedește caracterul ondulator al ei. Atunci, relația (2_1) ne arată că o anumită experiență dovedește fie caracterul corpuscular fie cel ondulator iar relația (2_2) ne arată că nu poate exista o experiență care să dovedească simultan caracterul carpuscular și cel ondulator. Desigur, se pot da nenumărate exemple atît din microfizică cît și din alte discipline care ilustrează modul cum relațiile (2_1) și (2_2) exprimă principiul de complementaritate al lui Bohr, însă consider că aceste două exemple sînt suficiente.

Am afirmat mai sus că principiul de complementaritate mai poate fi formalizat în cadrul logicii matematice bivalente. Ca și pînă acum voi începe prin a prezenta principalele noțiuni necesare, adică în cazul de față principalele noțiuni de calcul propozițional.

Din punct de vedere al logicii matematice bivalente, o propoziţie P poate avea numai două valori de adevăr şi anume propoziţia P poate fi, sau adevărată cînd convenim să scriem :

$$P = 1$$

sau falsă cînd convenim să scriem :

$$P = 0$$

Prin urmare propoziţia P poate căpăta numai valorile 1 (adevărat) şi 0 (fals).

Propoziţia care exprimă *negaţia* propoziţiei P se notează convenţional cu $\neg P$.

Fie P şi Q două propoziţii ; propoziţia care asertează *sau* pe P *sau* pe Q se înseamnă convenţional $P \vee Q$ şi se citeşte P sau Q.

Propoziţia $P \vee Q$ este adevărată dacă cel puţin una din propoziţiile P şi Q este adevărată, şi falsă în caz contrar adică atunci cînd ambele propoziţii P şi Q sînt false.

Iată acum tabela de adevăr a unei propoziţii alcătuită din propoziţiile P, Q legate prin conectivul $\vee$ (sau în funcţie de valorile de adevăr ale propoziţiilor P şi Q :

$\vee$	0	1
0	0	1
1	1	1

Fie P şi Q două propoziţii ; propoziţia care asertează şi pe P şi pe Q se înseamnă convenţional $P \wedge Q$ şi se citeşte P şi Q. Propoziţia $P \wedge Q$ este adevărată dacă propoziţiile P şi Q sînt adevărate şi falsă în caz contrar adică atunci cînd cel puţin una din propoziţiile P şi Q este falsă. Iată de asemenea tabela de adevăr a unei propoziţii alcătuită din propoziţiile P şi Q legate prin conectivul $\wedge$ (şi) în funcţie de valorile de adevăr ale propoziţiilor P şi Q :

$\wedge$	0	1
0	0	0
1	0	1

Dacă $P = 1$ avem $\neg P = 0$ iar dacă $P = 0$ avem $\neg P = 1$. Este evident, că în virtutea celor spuse pînă acum, oricare ar fi valoarea de adevăr a propoziţiei P, următoarele relaţii sînt totdeauna satisfăcute :

$$(3_1) \quad P \vee \neg P = 1$$

$$(3_2) \quad P \wedge \neg P = 0$$

Relaţiile (3_1) şi (3_2) sînt deci nişte tautologii astfel încît (3_1) exprimă principiul terţiului exclus iar (3_2) principiul contradicţiei.

Relaţiile (3_1) şi (3_2) sînt *duale* în sensul că putem trece de la (3_1) la (3_2) prin înlocuirea lui $\vee$, 1 respectiv cu $\wedge$, 0 şi invers, de la (3_2) la (3_1) prin înlocuirea lui $\wedge$, 0 respectiv cu $\vee$, 1.

Putem afirma că principiul de complementaritate al lui Bohr *este formalizat în cadrul logicii matematice bivalente prin relaţiile* (3_1) *şi* (3_2). Aceleaşi exemple pe care le-am interpretat pe baza principiului de comple-

mentaritate prin relațiile (2_1) și (2_2) din teoria mulțimilor, le vom interpreta acum prin relațiile (3_1) și (3_2) din logica matematică bivalentă. Să considerăm relația de nedeterminare (1_1) care ne arată că : sau este posibil să determinăm cu precizie coordonata q, sau este posibil să determinăm cu precizie impulsul p al microparticulei. Să luăm ca P propoziția «este posibil să determinăm cu precizie coordonata q» . Relația de nedeterminare (1_1) ne arată că dacă această propoziție este adevărată, adică dacă avem $P = 1$ atunci propoziția «este posibil să determinăm cu precizie impulsul p» este falsă. Dar această din urmă propoziție implică evident propoziția «nu este posibil să determinăm cu precizie coordonata q» care este tocmai negația propoziției P adică $\neg P$. Relația (3_1) este deci verificată. De asemenea este evident că este verificată și relația (3_2). Revenim la al doilea exemplu tot din microfizică, pe care l-am considerat mai sus, o experiență determinată : sau confirmă caracterul corpuscular al microparticulei sau confirmă caracterul ondulator. Să luăm în P propoziția «experiența X confirmă caracterul carpuscular al microparticulei». Atunci propoziția «experiența X confirmă caracterul ondulator al microparticulei» va fi falsă. Dar această din urmă propoziție implică evident propoziția : «experiența X nu confirmă caracterul corpuscular al microparticulei», care este tocmai negația propoziției P adică $\neg P$. Relațiile (3_1) și (3_2) sînt evident verificate.

Deoarece, după cum am văzut, principiul de complementaritate se poate formaliza în logica matematică bivalentă prin relațiile (3_1) și (3_2) care sînt *esențiale*, se vede clar că interpretarea complementaristă a mecanicii cuantice așa cum a fost concepută de Bohr și Heisenberg are avantajul că nu recurge la alte principii logice în afară de acelea cunoscute în logica clasică. Mai mult decît atît, însuși Bohr a arătat că principiul de complementaritate nu este un apanaj strict al mecanicii cuantice, manifestîndu-și valabilitatea, după cum am afirmat mai sus, în domenii cu totul diferite de microfizică. Tocmai faptul că nu reprezintă un concept specific microfizicii îi conferă un caracter de generalitate foarte mare.

PROBLEME PSIHOPEDAGOGICE PRIVIND ÎNVĂȚAREA CHIMIEI

asist. *PAULA CONSTANTINESCU* și asist. *VIORICA LUPU*, București

În contextul ritmului de dezvoltare propriu epocii noastre, a progresului impetuos ce caracterizează întreaga viață economic-socială din țara noastră, modernizarea învățămîntului, perfectarea lui continuă constituie un deziderat de semnificație socială majoră.

În multe din sublinierile prezente, în acest sens, în Documentele actuale de partid se indică cu o deosebită limpezime finalitatea și sensul major al procesului de perfectare și modernizare continuă a învățămîntului. Considerăm modernizarea învățămîntului ca permanentă armonizare a acestuia în raport cu viața socială modernă, ca realizare a unui învățămînt care să corespundă tot mai mult cerințelor actuale și de perspectivă privind formarea tinerei generații.

Modernizarea, în studiul oricărui obiect de învățămînt, impune atît o modernizare a conținutului, cît și a metodelor — întrucît procesul

de învățământ trebuie să asigure un volum de cunoștințe tot mai bogat și tot mai apropiat logicii științei respective (conform structurii ei moderne) dar și asimilarea într-o asemenea manieră — care să asigure dezvoltarea potențialului intelectual, creator, al elevilor.

Modernizarea conținutului, ca îmbogățire și organizare a conținutului predării adecvat cu ceea ce este propriu orientărilor și cerințelor în chimia modernă, este unitară modernizării modalităților metodice de predare care trebuie să realizeze o modelare a capacităților psihice ale elevilor — în speță a celor intelectuale, necesare în asimilarea și operarea cu informațiile științifice corespunzătoare. Proprie viziunii psihologice și psiho-pedagogice moderne cu privire la învățare este tocmai considerarea procesului de formare a capacităților intelectuale la elevi ca finalitate majoră a procesului instructiv-educativ și care nu poate fi realizată independent de organizarea corespunzătoare a informațiilor științifice. Asupra unora dintre căile de realizare a modernizării studiului chimiei în școală ne vom referi în cele ce urmează.

1. *Programarea optimă a conținutului* — realizată printr-o *judicioasă selecție, dozare și organizare a cunoștințelor, în acord cu structura și orientările proprii chimiei moderne* — constituie un prim aspect al modernizării studiului chimiei. Cu privire la această direcție, din experimentele de durată pe care le-am desfășurat în școală, a rezultat faptul că, formarea încă de la începutul studiului chimiei a unei viziuni științifice asupra fenomenelor chimice (prin asimilarea conștientă a sensurilor unor noțiuni de bază — despre structura atomului, valență, — care să asigure însușirea conștientă a limbajului chimic — a simbolurilor, formulelor, a capacității de a opera cu acestea în notarea reacțiilor chimice etc.), constituie o premiză fundamentală de ordin psiho-pedagogic în asigurarea asimilării unui conținut modern al chimiei, ca și, în formarea unei gîndiri științifice, despre fenomenele chimice la elevi.

Accesibilitatea cunoștințelor, gradul de asimilare, nivelul de dezvoltare a gîndirii elevilor, capacitatea de a opera cu cunoștințele însușite s-au dovedit a fi în dependență esențială de logica în prezentarea cunoștințelor, de corelațiile ce se stabilesc între acestea și mai ales de măsura în care noțiunile fundamentale (în perspectiva chimiei moderne) devin pentru elevi instrumente cu care operează permanent. În același sens, s-a relevat faptul că introducerea sistemului periodic, corelat cu cunoștințele despre structura atomului și organizarea conținutului învățării conform ordinei și principiilor ce derivă din sistemul periodic — prezentat în forme moderne — aduce un spor de eficiență, evident în asimilarea întregului sistem al cunoștințelor de chimie.

Aceasta asigură o perspectivă științifică în studiul sistematic al elementelor chimice, o bază explicativă în cunoașterea proprietăților elementelor chimice studiate ca și pentru înțelegerea diverselor reacții chimice, a diverselor aplicații practice ale acestora etc.

Așa de exemplu, cunoștințele despre configurația orbitalică a atomului unui element — stabilite pe baza cunoașterii configurației electronice pe straturi — trebuie să fie folosite de către elevi ca punct de plecare în stabilirea și înțelegerea, la nivel superior, a caracterelor esențiale ale elementelor ca și a legăturilor dintre atomi. În acest sens, trebuie solicitată corespunzător gîndirea elevilor și organizată activitatea lor la lecții.

2. *Programarea acțiunilor didactico-metodice, ca organizare și dirijare adecvată a activității elevilor în vederea obținerii unor efecte formative corespunzătoare* — constituie un aspect corelat modernizării conținutului.

Dirijarea activității elevilor la lecții în vederea constituirii unui stil de analiză, demonstrare și argumentare științifică cu privire la proprietățile chimice ale elementelor, atît în cadrul unor discuții teoretice la lecții cît și-n lucrările de laborator — chiar prin relevarea expresă a momentelor unor algoritmi corespunzători s-a dovedit că poate determina efecte formative deosebite în formarea gîndirii independente la elevi.

Cercetările psiho-pedagogice contemporane consacrate problematicii învățării insistă asupra modalităților de dirijare în formarea capacităților intelectuale la elevi (în acest sens sînt concludente cercetările care pleacă de la principiile privind geneza acțiunilor mintale și, unitar acestora, cele consacrate problematicii algoritmizării în învățare și programării, dar, mai ales, cercetările consacrate formelor de cultivare a gîndirii independente la elevi).

3. *Valorificarea metodelor și mijloacelor didactice moderne, folosirea metodelor moderne rezultate din viziunea cibernetică asupra procesului de învățare, precum și utilizarea mijloacelor audiovizuale moderne*, constituie alte direcții de realizare a unei învățări moderne. Generalizarea experienței pozitive în acest sens, precum și investigațiile științifice corespunzătoare trebuie să aibă în vedere desigur nu doar simpla folosire a acestora ci modalitățile optime de folosire a lor în realizarea sarcinilor de ordin informativ și formativ ale învățării. De aceea, aceste mijloace trebuiesc integrate unor modalități didactice în măsură să ridice eficiența instructiv-formativă a procesului de învățare. Am constatat cum, de pildă, folosirea filmului în cadrul lecțiilor de chimie, poate să aibă rezultate foarte diferite. El poate atinge efecte formative dacă se încadrează unei învățări active, problematizante. Din acest punct de vedere, filmul care se prezintă nu doar în calitate de ilustrare a unor fenomene ci în raport cu care elevul trebuie să explice probleme noi, să găsească soluții, face ca informațiile științifice obținute să fie înțelese la nivel superior, să devină operante în rezolvarea unor situații, probleme privind domeniul atît de variat al chimiei.

4. Considerăm că cea mai importantă direcție de realizare a unui învățămînt modern — adică a unui învățămînt care să fie integral ancorat în contemporaneitate și care să valorifice multilateral tot ceea ce a elaborat epoca modernă pentru învățămînt, sub toate aspectele (conținut științific, mijloace tehnice moderne, orientări didactice moderne, viziunea psiho-pedagogică modernă cu privire la procesul de învățare, la modul de dirijare a activității elevilor în vederea pregătirii și formării lor la nivelul cerințelor actuale) — o constituie *realizarea unei învățări problematizante, creatoare*. Considerăm că aceasta trebuie să fie o direcție principală căreia să i se subordoneze celelalte direcții, care să constituie premise ale unei învățării active, creatoare, care să cultive independența și capacitățile de investigație la elevi.

Învățarea problematizantă devine o cerință a didacticii moderne. Aceasta este determinată de necesitatea organizării procesului de asimilare a informațiilor într-o așa manieră încît să asigure efectul maximal formativ, efect care el însuși va constitui o premisă pentru asimilarea ulterioară, facilă și conștientă a unui conținut de cunoștințe tot mai bogat. În vederea dezvoltării potențialului intelectual al elevilor dar și a unei însușiri facile a cunoștințelor din domeniul chimiei, a unor capacități de a folosi cunoștințele de chimie în rezolvarea unor probleme aplicative (de exemplu privind procesele tehnologice, sau obținerea unor substanțe,

utilizările practice ale acestora în diferite sectoare economice, etc)., un rol deosebit îl are problematizarea.

Am constatat cum, chimia oferă infinite posibilităţi de creare a variate tipuri de situaţii problematice care pot fi folosite în învăţarea chimiei cu efecte deosebite în formarea gîndirii elevilor în genere. Aceste situaţii problematice, care se prezintă gîndirii elevilor ca relaţii contradictorii între ceea ce le era cunoscut şi datele noi, ca întrebări ce crează dificultăţi pentru gîndirea elevilor, dar în raport cu care elevii au o anumită pregătire dispun de capacităţile necesare spre a le depăşi, trebuiesc ocazionate în toate tipurile de lecţii şi în toate momentele lecţiei. Ele pot îmbrăca forme variate de la situaţii-probleme mai simple, în care elevii pe baza informaţiilor anterioare, trebuie să explice anumite fenomene noi observate (atît prin discuţii la lecţii, cît şi în cadrul lucrărilor de laborator) la situaţii problematice mai complexe legate de explicaţiile analogice, comparative în cadrul studiului diverselor elemente chimice, de previziune şi de elaborare a unor ipoteze cu privire la desfăşurarea anumitor fenomene şi reacţii chimice, la metodele de obţinere a diferitelor substanţe sau la procesele tehnologice corespunzătoare şi în genere la aplicaţiile practice ale chimiei în diversele sectoare ale producţiei.

Aşadar, modernizarea învăţămîntului solicită realizarea unui învăţămînt multilateral ancorat în contemporaneitate şi care să valorifice ansamblul datelor progresului social-ştiinţific, tehnic şi de ordin metodic psiho-pedagogic.

Modernizarea învăţămîntului dispune de vaste posibilităţi de realizare continuă, pe trepte tot mai înalte. Ea trebuie să se desfăşoare multilateral şi unitar, atît pe direcţia conţinutului cît şi a modalităţilor de transmitere şi dirijare a activităţii elevilor în procesul de învăţare. Obiectivul major al acestui proces complex trebuie să-l constituie formarea la nivel superior a tinerei generaţii în vederea integrării ei optime în viaţa socială utilă, productivă, creatoare.

DETERMINAREA PARAMETRILOR DINAMICI AI TUBURILOR ELECTRONICE CU AJUTORUL GENERATORULUI DE SUNET — IMD — MODIFICAT

prof. *SZÖCS GEZA, SZÖCS PIROSKA*, Tg. Secuiesc

Studiul tuburilor electronice în clasa XII prevede şi tratarea parametrilor dinamici — panta şi factorul de amplificare — ai acestora. Metoda obişnuită de determinare a parametrilor este trasarea curbelor caracteristice, care necesită măsurarea curentului anodic, a tensiunii de grilă şi de placă. Dar, măsurarea acestora pretinde existenţa aparatelor de măsură precise cu care şcolile de cultură generală nu sînt dotate. Aparatele de măsură IMD existente nu sînt suficient de sensibile şi precise.

În lipsa instrumentelor corespunzătoare se recomandă o altă metodă, metoda punţii Wheatstone cu curent alternativ. Teoria măsurătorilor este cunoscută din literatura de specialitate. Se menţionează că principiul punţii Wheatstone este însuşit de elevi în clasa XI. Avantajul acestei metode este că aparatul de măsură este înlocuit cu o cască telefo-

nică, iar ca generator de curent alternativ se poate folosi generatorul de sunet IMD.

În cele ce urmează sînt descise experiențele :

1. Determinarea factorului de amplificare al triodei

Se folosește următoarea schemă :

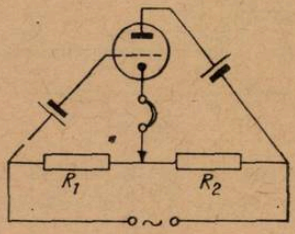


Fig. 1

În cazul echilibrului, curentul care trece prin ramura AB a punții este nul. În acest caz, tăria semnalului prin cască este minim. Tensiunea alternativă furnizată de generator în circuitul de grilă este $I \cdot R_1$, iar în circuitul anodic $I \cdot R_2$. Dacă tensiunea de grilă $I \cdot R_1$ produce o schimbare de tensiune anodică $I \cdot R_2$ atunci — din cauza inversării defazării de către tubul electronic — ea este egală și opusă cu tensiunea generatorului. În circuite nu sînt impedanțe care ar putea să producă defazarea curentului. În acest caz :

$$\mu I \cdot R_1 = I \cdot R_2$$

$$\mu = \frac{R_2}{R_1}$$

Observație : În loc de cască se poate folosi și un osciloscop în montaj fără baleiaj.

2. Determinarea rezistenței interioare a tubului electronic.

Tubul electronic alimentat, fiind considerat ca o rezistență pasivă, se pune într-una dintre ramurile punții. La cealaltă ramură se leagă o reactanță (bobină sau condensator) a cărei rezistență este cunoscută și a cărei mărime este de ordinul rezistenței tubului. În cazul minimului sonor condiția echilibrului este :

$$R_b = X \cdot \frac{R_1}{R_2}$$

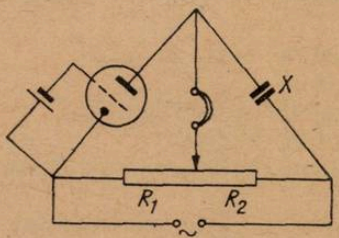


Fig. 2

3. Determinarea pantei

Schema este următoarea:

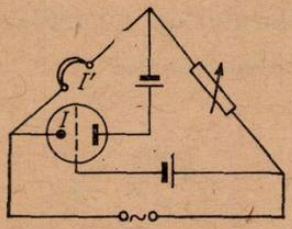


Fig. 3

Sub influența tensiunii de grilă, alternativă, prin cască trece un curent alternativ I, și un curent I'. Considerînd că tensiunea grilei este constantă:

$$I' \approx \frac{U_g}{R}$$

$R \approx 10-100$ kΩ. În cazul minimului sonor avem:

$$I = I'$$

$$I = S \cdot U_g = S \cdot I' \cdot R$$

$$1 = S \cdot R$$

$$S = \frac{1}{R}$$

Observații:

— la toate experiențele tensiunea alternativă a grilei să nu depășească 1 V.

— cursorul punții trebuie să nu ajungă la capete, de aceea se recomandă să se lucreze cu tuburi cu factorul de amplificare mic.

— ca generator de curent alternativ se folosește generatorul de sunet tip IMD. Tensiunea se va primi de la bornele 0—5 Ω ale generatorului.

— generatorul de sunet IMD servește și ca alimentator al tubului studiat. Pe dosul generatorului prindem soclul tubului studiat și fixăm trei banane pentru legăturile cu anodul catodul și grila. La celelaalte două banane fixate, aducem tensiunea constantă de +250 V de la al doilea condensator electrolitic filtru al generatorului. Tensiunea de filament se obține de la soclul tubului electronic ECC sau EF al generatorului și se leagă direct la soclul tubului de studiat, sau se poate lega la alte două borne fixate.

Cu acest sistem într-o cutie se află:

— generatorul de ton

— alimentatorul anodic și de filament

— șasiul pentru tubul studiat

Tensiunea de grilă constantă se obține de la o baterie de 4,5 V legată potențiometric.

Ca punte Wheatstone servește orice reostat cu cursor prevăzut cu o scară gradată.

ASPECTE ALE DEZVOLTĂRII CONCEPȚIEI DE ELECTRONEGATIVITATE

Lector dr. *MANDRAVEL CRISTINA* și Asist. *GUȚUL MELANIA*
Facultatea de Fizică — Chimie, Universitatea București

Istoric

Între anii 1811—1820 Berzelius a promovat o teorie electrochimică despre natura forțelor chimice, care asigură stabilitatea diferitelor molecule, teorie care utiliza reprezentări dualiste împărțind elementele în două categorii unele având un caracter electropozitiv, altele electronegativ.

Această teorie, explicînd multe observații experimentale acumulate în acea vreme, a stimulat dezvoltarea pe mai departe a chimiei teoretice.

Odată cu introducerea concepției electronice în explicarea naturii și mecanismului formării legăturilor chimice (1916—1920) polaritatea acestor legături a fost explicată d.p.d.v. al teoriei lui Lewis ca rezultat al deplasării centrului de greutate al norului electronic către unul din partenerii legăturii care apare mai electronegativ.

Studiul experimental fizico-chimic al moleculelor polare a furnizat un material vast pe care L. Pauling l-a prelucrat științific pe baza noțiunii de „electronegativitate", introdusă de el în chimie în 1932, ca reprezentînd „capacitatea atomului în moleculă de a atrage electronii de valență", mărime ce se pretează pentru determinări experimentale cantitative.

Prin 1950 s-a clarificat concepția că electronegativitatea elementului nu reprezintă o constantă caracteristică ci depinde de valența sa și de gradul de hibridizare a legăturilor la care el participă. Aceasta a stimulat apariția a numeroase lucrări experimentale și teoretice cu scopul de a determina electronegativitatea atomilor pentru diferite stări de valență și electronegativitățile corespunzătoare diferiților radicali.

În ultimii ani au apărut și unele discuții asupra limitelor de aplicabilitate ale conceptului de electronegativitate în chimie.

Metode de determinare a electronegativității

Deși lucrarea lui Pauling a stimulat apariția a numeroase încercări de determinare calitativă a electronegativității, vom da prioritate metodelor cantitative, care se pretează pentru o interpretare mai riguroasă a mărimii.

Metode bazate pe date termochimice. Relația de definiție a electronegativității dată de Pauling:

$$\varkappa_A - \varkappa_B = 0{,}208 \left[E_{(A-B)} - \frac{1}{2} \left(E_{(A-A)} + E_{(B-B)} \right) \right]^{1/2} \qquad (1)$$

reprezintă diferența între energia legăturii reale $E_{(A-B)}$ și energia legăturii pur covalente a atomilor A și B sub forma a doi termeni: electronegativitățile partenerilor legăturii, electronegativitatea fiind notată cu $\varkappa$.

Dar expresia din paranteză reprezintă efectul termic al reacției de formare a legăturii (a moleculei biatomice A — B) adică:

$$\Delta\varkappa_{AB} = 0{,}208\ Q \qquad (2)$$

În ecuațiile (1) și (2) s-a folosit modul de calcul al energiei legăturilor covalente prin media aritmetică. Pauling a argumentat, cu considerente legate de tăria legăturilor și produsul funcțiilor de undă atomice, că expresia :

$$\frac{1}{2}[E_{(A-A)} + E_{(B-B)}]^{1/2} \text{ se poate înlocui cu } [E_{(A-A)} \cdot E_{(B-B)}]^{1/2}$$

care este mai corectă și permite să se înlăture dezavantajele inerente folosirii primei, în cazul cînd diferența energiilor moleculei reale și covalente este mai mică decît zero (în cazul hidrurilor metalelor alcaline).

Adoptînd electronegativitatea hidrogenului egală cu 2,1, Pauling a calculat electronegativitățile multor elemente. Metoda termochimică de obținere a electronegativității este, cronologic vorbind, prima care a fost utilizată și este destul de precisă, așa încît datele ei sînt luate frecvent ca termen de comparație pentru celelalte metode. În ultimii ani însă s-au observat diferențe în electronegativitățile calculate pe această cale care depășesc erorile experimentale, provenite din faptul că s-au inclus în calcul un mare număr de date termochimice noi asupra diferitelor legături ale unui element dat, legături care diferă atît din punct de vedere al polarității cît și al gradului de hibridizare ; îndeosebi pentru lantanide importanța acestui factor este mare. Dificultatea se rezolvă de obicei pe cale empirică determinînd electronegativitatea unui întreg grup de atomi (radicali) adică evaluînd un termen care determină hibridizarea (tipul și gradul de hibridizare) și anume „înconjurarea chimică", cum au arătat pentru prima dată în 1955 H. Pritchard și H. Skiner. Astfel se înlocuiește în relația fundamentală a lui Pauling atomul B prin radicalul R :

$$\varkappa_A - \varkappa_R = 0{,}208 \left\{E_{(A-R)} - \frac{1}{2}[E_{(A-A)} + E_{(R-R)}]\right\} \qquad (3)$$

Pentru atomi polivalenți sau radicali liberi S. Bațanov propune relația :

$$\Delta\varkappa^2_{A^*-B} = \Delta\varkappa^2_{A-B} + 0{,}433\ [(E_{A^*-B} - E_{A-B}) + 1/2\ \ (E_{A-A} - E_{A^*-A^*})] \qquad (4)$$

unde A* — metal tri, — bivalent.
B — halogen.

D. Mc Daniel și Yingst au propus o nouă metodă termochimică de calcul a electronegativității atomilor și radicalilor. Folosind ciclul de disociație și oxidare al acidului A—H în soluții apoase după o serie de aproximații găsesc expresia :

$$0{,}059\ p\mathrm{K}_\Omega - E^\circ = (\varkappa_A - \varkappa_H)^2 \qquad (5)$$

unde E° — t.e.m. a semielementului corespunzător sistemului în care are loc reacția de oxidare a restului acid A .
— $\log\mathrm{K}_\Omega = p\mathrm{K}_r$ — este determinată pentru acidul HA la 25°C.

Utilizînd această relație a fost posibil și calculul electronegativității unei serii de radicali moleculari.

Metode bazate pe caracteristicile geometrice. Utilizarea caracteristicilor geometrice ale atomilor și moleculelor pentru calculul electronegativității este firească deoarece aceasta corespunde tocmai sensului fizic al electronegativității (forța de atragere a electronilor de valență de către sarcina

efectivă a nucleului). Astfel Schömaker şi Stevensen au propus pentru calculul distanţelor interatomice o relaţie de forma:

$$r_{AB} = r_A + r_B - 0{,}09\ \Delta\chi_{AB} \qquad (6)$$

unde r_A, r_B — razele covalente ale atomilor A şi B.
r_{AB} — distanţa interatomică în molecula AB.

Această relaţie a obţinut o justificare teoretică în chimia cuantică şi a suferit numeroase corecţii. Odată cu perfecţionarea tehnicii de determinare experimentală a distanţelor în moleculă (difracţia razelor X şi a neutronilor, spectroscopia moleculară de I.R. etc) a devenit posibilă punerea problemei reciproce: calculul electronegativităţii pe baza caracteristicilor geometrice, în conformitate cu relaţia de forma generală:

$$\chi = \frac{aZ^*}{r^n} = b \qquad (7)$$

unde n = 1,2
Z^* — sarcina efectivă a nucleului
a, b — constante.

Pentru atomii cu configuraţie electronică de tipul celei specifice gazelor rare, electronegativităţile calculate în acest mod sînt apropiate ca valoare de cele obţinute din date termochimice, în timp ce pentru atomii care conţin electroni d şi f în stratul exterior sau în stratul imediat vecin, valorile acestor electronegativităţi sînt cu mult mai mici decît valorile termochimice. Neconcordanţele sînt în mod frecvent cauzate de imperfecţiunea metodelor de calcul a sarcinii efective a nucleului, după regula lui Slater.

Atunci cînd pentru calcularea sarcinii efective se utilizează metode mai precise, bazate pe integrale de acoperire, determinarea electronegativităţii carbonului în legături multiple după metoda geometrică permite obţinerea următoarelor valori:

pentru starea de hibridizare	sp^3	sp^2	sp;	pentru legătura dublă	2,2
χ_0	2,5	2,7	3,1;	pentru legătura triplă	—2,1

Pentru radicali, în prezent, este indicat calculul electronegativităţii pe baze geometrice după formula lui H.C. Ian.

$$\chi = \frac{a n^*}{r^*} + b \qquad (8)$$

unde r^* — raza efectivă a atomului central al radicalului
n^* — numărul electronilor de valenţă efectivi (de fapt = Z^*) calculat după metoda lui Sanderson.

Sanderson a observat că densitatea electronică medie a atomilor variază simbatic cu electronegativitatea. Raportînd densitatea electronică a unui element la densitatea electronică a gazului rar corespunzător, această mărime reprezintă raportul de stabilitate (RS) şi poate fi corelată, după Pauling, cu electronegativitatea în modul următor:

$$\chi^{1/2} = 0{,}21\ RS + 0{,}77 \qquad (9)$$

Metode bazate pe date spectroscopice

Gordy a stabilit o relaţie empirică

$$k_{AB} = aN \left(\frac{\varkappa_A \varkappa_B}{\gamma^2} \right)^{0,75} + b \qquad (10)$$

unde: γ — distanţa interatomică
N — ordinul legăturii
a, b — constante
k — constanta de forţă a legăturii (coeficientul dinamic al legăturii).

Dar, deoarece determinarea constantei de forţă a legătuii reprezintă o problemă dificilă, utilizarea relaţiei (10) nu este atît de frecventă pentru determinarea electronegativităţii, ca a relaţiilor în care apare în mod nemijlocit legătura între electronegativitate şi frecvenţa unei vibraţii caracteristice.

Ţinînd cont că pentru o legătură polară constanta de forţă este dată de expresia:

$$k \simeq c \frac{Z_1^* Z_2^*}{\gamma^3} \qquad (11)$$

iar pentru cazul oscilatorului armonic introducînd această valoare a lui k, frecvenţa ν a oscilatorului este dată de relaţia:

$$\nu \simeq \frac{Z^*}{\gamma^{1,5}} \qquad (12)$$

$$\text{Deci: } \frac{Z^*}{\gamma^{1,5}} = a + b\varkappa \qquad (13)$$

Deşi masa atomului care vibrează nu apare în aceste relaţii, ea are o influenţă destul de mare (frecvenţele de vibraţie nu mai pot fi considerate izolate ca la oscilatorul armonic), astfel că datele despre electronegativităţi se prezintă destul de împrăştiate.

Folosind date din spectrele electronice în care masa atomilor nu joacă un rol important, s-a observat, de pildă, că frecvenţa maximului benzii de transfer de sarcină în cîmpuri de tipul M — halogen, este proporţională cu diferenţa între electronegativitatea atomului central şi a halogenului.

Există o legătură între electronegativitate şi caracteristicile spectrale şi în domeniul de radiounde al spectrului.

Astfel Cavanaugh şi Dailey au arătat că deplasarea chimică a frecvenţei de R.M.N. a atomului de hidrogen în compuşii alchilici depinde liniar de electronegativitatea radicalilor legaţi de atomul de carbon:

$$\varkappa = 0{,}0114\ \delta + 1{,}78 \qquad (14)$$

unde δ — deplasarea chimică internă în grupa etilică între protonii α şi β, măsurătorile fiind făcute în soluţie de CCl_4.

Comparaţia celor două şiruri de valori ale electronegativităţii determinate spectral (optice şi din RMN) arată o corespondenţă satisfăcătoare, iar neconcordanţele pot fi explicate ţinînd cont că în lucrarea menţionată

nu s-a ţinut cont de anizotropia magnetică a atomilor şi radicalilor din in teriorul moleculei.

Riguros vorbind,

$$\delta = a + b + c + d \tag{15}$$

unde a — determinată de deosebirea chimică a protonilor
b — corecţia diamagnetică care depinde de forma probei
c — termen determinat de interacţiunea moleculară
d — caracterizează anizotropia magnetică a atomilor şi radicalilor din interiorul moleculei.

În cazul combinaţiilor de tipul AB, unde B este halogen sau radical organic, Thomson şi Davis arată că deplasarea chimică depinde nu numai de polaritatea legăturilor ci şi de prezenţa legăturilor multiple.

$$\delta = a + b\varkappa + c\delta_{\pi} \tag{16}$$

unde δ_{π} — multiplicitatea legăturii, necesită o determinare independentă.

Metode bazate pe măsurarea potenţialelor de ionizare.

În 1934 Mulliken propune utilizarea potenţialului de ionizare I şi afinităţii pentru electron A, a atomului în starea respectivă de valenţă, pentru calculul electronegativităţii.

$$\varkappa = \frac{1}{2}(I + E) \tag{17}$$

Există şi relaţii de legătură între scările de electronegativitate a lui Pauling şi Mulliken. De pildă:

$$\frac{\varkappa_M(A) - \varkappa_M(B)}{2{,}78} = \varkappa_{P(A)} - \varkappa_{P(B)} \tag{18}$$

unde $\varkappa_{P(A)}$, $\varkappa_{P(B)}$ sînt electronegativităţile atomilor A şi B în scara lui Pauling.

$\varkappa_{M(A)}$, $\varkappa_{M(B)}$ sînt electronegativităţile atomilor A şi B în scara Mulliken.

Faptul că prin metoda lui Mulliken apare posibilitatea de a calcula electronegativitatea atomilor aflaţi în stări valenţiale şi de hibridizare diferite, a stimulat apariţia unor lucrări în care se calculează cu ajutorul electronegativităţii, obţinute din datele termochimice, selectate cu mult discernămînt, chiar gradul de hibridizare a unui atom într-o anumită combinaţie.

Din tabela 1 reiese influenţa hibridizării asupra electronegativităţii atomilor.

Tabela nr. 1

Influenţa hibridizării asupra electronegativităţii atomilor

Element	Orbitala atomică				
	p	$s\,p^3$	$s\,p^2$	s p	s
Be	—	—	—	1,43	—
B	—	—	1,91	—	—
C	—	2,50	2,74	3,20	—
N	2,46	3,51	3,74	4,40	—
O	3,32	4,66	—	—	2,19

R. Iczkowski, J. Margrave pun în evidență faptul că energia atomului în variate stări de ionizare este o funcție de sarcină, de forma :

$$E\ (q) = aq + bq^2 + cq^3 \tag{18}$$

unde a, b, c coeficienți

q — nr. de electroni în stratul de valență

Dar creșterea energiei pentru ionizări succesive în funcție de q este de obicei liniară așa că, pentru a limita domeniul stării de ionizare, este necesară numai considerarea primilor doi termeni :

$$E = aq + bq^2 \tag{19}$$

de aici

$$\frac{\partial E}{\partial q} = a + 2\ bq$$

Dar pe de altă parte mărimea $\frac{\partial E}{\partial q}$ reprezintă tendința unui atom X într-o moleculă, de a atrage un electron.

Dacă atomul X este monovalent :

pentru $q = 1$; $E = a + b = I_x$ unde I_x — energia de ionizare și

$q = 2$; $E = 2a + 4b = I_x + E_x$ E_x — afinitatea pentru electron a lui X, în starea lui de valență.

De aici :

$$a = \frac{3\,I - E}{2}$$

$$b = \frac{E - I}{2}$$

$$\varkappa_x = \left(\frac{\partial E}{\partial q}\right)_{q=1} = a + 2b = \frac{3\,I_x - E_x}{2} + 2\,\frac{E_x - I_x}{2} = \frac{I_x + E_x}{2}$$

Deci : $$\varkappa_x = \frac{I_x + E_x}{2} \tag{20}$$

Deci electronegativitatea elementului este derivata energiei în raport cu sarcina și se regăsește astfel relația lui Mülliken.

Din toate aceste lucrări se cristalizează ideea că electronegativitatea reprezintă o proprietate a orbitalelor electronice concrete ale atomului într-o anumită combinație și nu a unui atom abstract. De aceea unii autori introduc chiar noțiunea de electronegativitate orbitală care caracterizează capacitatea atomului în moleculă de a atrage electronul pe o anumită orbită, adică „electronegativitatea orbitală" este o derivată a energiei atomului și depinde de numărul electronilor pe orbită. Aceasta include două presupuneri simplificatoare : a) că numărul electronilor pe o orbită poate fi oricare, dar maximum 2 și b) că energia este o funcție continuă, diferențiabilă în raport cu q, presupuneri verificate de faptul că

din multe date experimentale asupra legăturilor polare din molecule și cristale rezultă sarcini fracționare și că valorile electronegativității calculate astfel, coincid cu cele determinate prin metode independente. Calculul electronegativității de grup (pentru anumiți radicali) presupune un anumit grad de hibridizare și polaritate a legăturii în radicali. Valorile acestor electronegativități sînt puternic influențate de natura atomului sau radicalului cu care este unit radicalul a cărui electronegativitate se calculează.

Alți cercetători, J. Hinze, H. Jaffe (12), care s-au interesat de definirea electronegativității pe această cale au indicat posibilitatea calculului electronegativităților de grup admițînd un anumit grad de hibridizare în radicalii respectivi.

Astfel în mod simplificator se poate presupune că primul potențial de ionizare al radicalului corespunde ruperii electronului de la partea încărcată negativ a radicalului. În mod anlog afinitatea pentru electron în radical corespunde atașării electronului la partea pozitivă a radicalului. Utilizarea ecuației lui Mülliken pentru determinarea electronegativității este corectă numai atunci cînd sîntem în posesia unor date despre potențialul de ionizare și electroafinitatea pentru electron a unuia și aceluiași atom din radical.

Metode bazate pe calcule de chimie cuantică

R. Mülliken și Moffit au arătat că scriind funcția de undă corespunzătoare legăturii pentru o moleculă liniară AB, formată din atomi univalenți prin juxtapunerea a trei funcții formulate pentru structurile extreme astfel:

$$\psi_s = \gamma_1\Phi\,(A^+ + B^-) + \gamma_2\Phi\,(A - B) + \gamma_3\Phi\,(A^- B^+) \qquad (21)$$

unde γ_1, γ_2, γ_3 sînt coeficienții respectivi de amestecare.

Se poate ajunge la definiția formală a electronegativității ținînd cont că în cazul în care $\gamma_1 > \gamma_3$ rezultă o sarcină negativă asociată lui B și spunem că B este mai electronegativ decît A. Cînd $\gamma_1 = \gamma_3$ atomii A și B au o electronegativitate egală în molecula AB. Moffit arată că se pot varia coeficienții astfel încît să se păstreze condiția formării legăturii polare, ceea ce se traduce prin faptul că energia sistemului definită prin integrala $\int \psi_s H \psi_s^*\, d\tau$ să fie minimă.

Deci $\gamma_1 = \gamma_3$ pentru toate valorile lui γ (A — B) dacă,

$$\Sigma\,(\Phi_A) - \frac{1}{2} J\,(\Phi_A\Phi_A) = \Sigma(\Phi_B) - \frac{1}{2} J\,(\Phi_B\Phi_B) \qquad (22)$$

unde $\varepsilon\,(\Phi_A)$ este energia Hartree — Fock pentru Φ_A (în starea de valență a atomului A) și $J\,(\Phi_A\,\Phi_A)$ este integrala coulombiană.

Presupunînd că energia orbitalei atomice este aproximativ egală cu potențialul de ionizare, iar diferența între energia orbitalei și integrala coulombiană este afinitatea pentru electron se obține relația de tip Mülliken pentru determinarea electronegativității.

Adică, $\Sigma(\Phi_A) \simeq I_A$

$$\Sigma(\Phi_A) - I\,(\Phi_A \cdot \Phi_A) \simeq E_A$$

Tabela 2

Electronegativitatea elementelor

1a	2a	3a	4 a	5a	6a	7a	8a			1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b	8b
																H 2,2	He 2,8
Li 1,0	Be 1,6											B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne 4,4
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2	Ar 3,5
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti II 1,4 IV 1,6	V III 1,5 IV 1,7 V 1,9	Cr II 1,5 III 1,6 VI 2,4	Mn II 1,4 III 1,5	Fe IV 2,1 II 1,8 VII 2,5 III 1,9	Co 1,8	Ni 1,9	Cu I 1,8 II 2,0	Zn 1,6	Ga 1,7	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 3,0	Kr 3,1
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zi II 1,3 IV 1,5	Nb 1,6	Mo IV 1,7 VI 2,3	Th V 1,9 VII 2,3	Ru III 2,0 IV 2,1	Rh 2,1	Pd 2,1	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,8	Sr II 1,8 IV 2,0	Sb 1,9 2,2	Te 2,3	I 2,6	Xe 2,6
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,4	Ta 1,5	W IV 1,6 VI 2,2	Re VI 1,9 VII 2,1	Os III 2,0 IV 2,1 VIII 2,4	Ir 2,1	Pt 2,1 IV 2,2 VI 2,6	Au 2,3	Hg 2,0	Tl 1,4 1,9	Pb II 1,9 IV 2,1	Bi III 2,0 V 2,2	Po 2,2	At 2,3	Rn 2,3
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1															

Lantanide	Ce 1,1	Pr 1,1	Nd 1,2	Sm 1,2	Eu 1,1	Gd 1,2	Tb 1,2	Dy 1,2	Ho 1,2	Er 1,2	Tu 1,2	Yb 1,1	Lu 1,2	
Actinide	Th 1,2 1,5	Pa 1,8 1,7	U 1,4 1,9	Np 1,4 1,9	Pu 1,3	Cf								

Astfel că ecuația (22) se reduce la :

$$\frac{I_A + E_A}{2} = \frac{I_B + E_B}{2} \tag{23}$$

care reprezintă o condiție de bază pentru egalitatea electronegativității corespunzătoare atomilor A și B în molecula AB și furnizează și posibilitatea de calcul a electronegativității, regăsindu-se relația de tip Mülliken.

Tabela 2 totalizează cele mai riguroase valori ale electronegativității elementelor din sistemul periodic. Astfel pentru calculul electronegativității gazelor rare s-a ținut cont de rezultatele practice obținute în ultimii ani în sistematizarea fluorurilor și oxizilor acestor elemente.

Cîteva exemple de utilizare a electronegativității

Electronegativitatea poate fi utilizată pentru tratarea proprietăților substanțelor chimice și a fenomenelor aferente naturii legăturii chimice în molecule și cristale. Din acest punct de vedere conceptia de electronegativitate permite estimarea asimetriei norului electronic al legăturii și găsirea de corelații între o proprietate fizico-chimică a moleculei și polaritatea legăturilor ei.

Pauling în 1937 ocupîndu-se de problema sarcinilor atomilor în molecule și cristale a luat ca repere valorile sarcinilor efective ale atomilor în moleculele acizilor halogenați calculate după relația :

$$i = \frac{\mu}{\gamma} \tag{24}$$

i = gradul de ionicitate al legăturii
μ = momentul de dipol
γ = lungimea legăturii

și stabilește o dependență funcțională între aceste mărimi și electronegativitate:

$$i = 1 - e^{-0{,}18\,\Delta\chi^2} \tag{25}$$

Electronegativitatea poate fi utilizată pentru descrierea ionicității legăturii în corelație cu raportul de stabilitate definit prin relația (9), deoarece în legătura stabilă perechea de electroni se află la o distanță la care atracția partenerilor legăturii se egalează reciproc, adică se egalează R.S. Pentru calculul R.S. al moleculei AB, Sandersen propune valoarea mediei geometrice :

$$R \cdot S_{AB} = \sqrt{RS_A \cdot RS_B} \tag{26}$$

iar gradul de ionicitate :

$$i = \frac{RS_{AB} - RS_{A^\circ}}{RS_{A^+} - RS_{A^\circ}} \tag{27}$$

Ca un alt exemplu de utilizare a conceptiei de electronegativitate se poate cita prevederea variației proprietăților acido bazice ale diverselor combinații organice la schimbarea structurii lor prin introducerea unor anumiți substituenți. De exemplu creșterea electronegativității carbonului

unit cu hidroxilul are ca efect faptul că atomul de oxigen al grupei OH își saturează afinitatea pentru electron în mai mare măsură pe seama hidrogenului vecin, polaritatea legăturii se mărește și compusul devine „mai acid".

Este de asemeni firesc ca în chimia semiconductorilor trecerea electronului din zona de valență în zona de conductibilitate legată de caracterul chimic al legăturilor și de mobilitatea electronului în spațiul atomic se poate fi corelată cu Δx într-o ecuație în care intră valorile ΔE ce caracterizează mărimea zonei interzise ale tuturor componentelor combinației date, determinate pentru starea pur covalentă.

Astfel

$$\Delta E_{AB} = \Delta E_A + \Delta E_B + a\Delta x_{AB} - b\overline{n}_{AB} \qquad (28)$$

unde: ΔE_A, ΔE_B — mărimile zonei interzise pentru elementele în stare pură — determinate pentru substanțe simple.
$\overline{n}$ — valoarea medie a nr. cuantic principal
a, b — constante

Limitele de aplicabilitate ale concepției de electronegativitate

Huckel, Lakatosh și Margrave au ridicat problema dimensionalității electronegativității arătînd că diferitele moduri de determinare a electronegativității conduc la diferite dimensiuni pentru electronegativitate, ceea ce este inadmisibil din punct de vedere fizic și astfel au apărut confuzii în ce privește înțelegerea rolului și locului acestei concepții în cadrul teoriei legăturii chimice.

Se poate da explicația că noțiunea de electronegativitate este o noțiune chimică și reflectă doar o latură a caracterului complex al legăturii chimice, de aceea nu poate fi redată printr-o singură dimensiune fizică. Formarea însăși a combinației chimice se poate exprima prin variația caracteristicilor de tip geometric, energetic, spectral magnetic și electric și nu poate fi redată numai prin una din aceste variante.

Concepția de electronegativitate incită în prezent activitatea a două categorii de critici.

Unii autori printre care L. Pauling, R. Mülliken, J. Hinze, Coulson, S. Batanov, critică anumite scheme concrete de utilizare a electronegativității și propun altele mai riguroase; alții, printre care Sîrkin, Tatevschi, Spiridonov spun că această concepție a avut anterior o semnificație favorabilă progresului, dar că în prezent nu mai explică satisfăcător faptele experimentale și propun eliminarea ei din arsenalul chimiei teoretice.

Electronegativitatea poate fi aplicată cu succes pentru aflarea sarcinii unui anumit atom în cazul în care ea este determinată numai de forțele normale de valență ale atomilor (deci vor fi abateri în cazul existenței legăturilor de hidrogen, influenței în trans sau altor influențe suplimentare).

Se pare că este mai firească ideea pe care o exprimă S. Batanov că concepția de electronegativitate își va păstra rolul în chimia structurală atîta vreme cît se va adopta o tratare a problemelor bazată pe aditivitate.

Pe măsura adîncirii cunoștințelor noastre despre structura electronică a substanțelor, multe noțiuni care păreau simple, devin complicate, adică încep să posede o structură aparte, ceea ce nu exclude folosirea și studiul lor pe mai departe.

DIN VIAŢA SOCIETĂŢII

În zilele de 8 — 9 ianuarie 1970 la Timişoara a avut loc o consfătuire republicană a cadrelor didactice cu tema : Din experienţa cercurilor pe materii ale elevilor şi a cercurilor ştiinţifice studenţeşti" organizată de S.S.F.C. Au luat parte profesori de liceu, cadre didactice din învăţămîntul superior. În urma referatelor şi discuţiilor s-au tras următoarele concluzii :

1) Scopul principal al activităţilor în cercurile de fizică şi chimie, este dezvoltarea gîndirii creatoare a elevilor şi studenţilor, introducerea lor în atmosfera de cercetare ştiinţifică şi dezvoltarea deprinderilor de mînuire a aparaturii.

2) Cercurile trebuiesc folosite ca mijloace de selecţionare şi stimulare a tinerilor cu aptitudini speciale pentru aceste ştiinţe.

3) Activitatea în cercuri trebuie să fie cît mai variată, de la un cerc la altul, în funcţie de spiritul creator al îndrumătorului de cerc, al membrilor lui şi a condiţiilor existente. Discuţiile au evidenţiat numeroase forme concrete de desfăşurare a activităţii în cercuri. Astfel : a) elaborarea de referate ; b) rezolvări de probleme ; c) construire de aparatură de laborator ; d) efectuarea de lucrări de laborator şi experienţe ; e) organizarea de excursii tematice.

4) Formarea unei baze materiale corespunzătoare reprezintă unul din factorii hotărîtori al acestei forme de activitate. De aceea trebuiesc luate măsuri concrete pentru dotarea şcolilor şi institutelor de învăţămînt superior cu aparatura şi materialele necesare activităţii cercurilor ştiinţifice.

5) A reieşit ca necesară elaborarea unei culegeri de articole, scrise de îndrumătorii unor cercuri de activitate prodigioasă, şi tematica orientativă în învăţămîntul liceal.

6) Pentru a mări răspunderea profesorului conducător de cerc, este necesară o cointeresare materială, cum ar fi de exemplu încadrarea acestora la o catedră alcătuită din 18 ore de clasă şi 2 ore de cerc, spre deosebire de ceilalţi colegi, care au norma de 20 ore săptămînal.

7) În ce priveşte formele de apreciere şi stimulare a elevilor şi studenţilor, cu merite deosebite în activitatea cercurilor, se impune căutarea unor procedee adecvate cum ar fi : notarea, premierea, acordarea de excursii în ţară şi chiar în străinătate, organizarea unor tabere de informare şi odihnă.

În ceea ce priveşte cercurile ştiinţifice studenţeşti, se recomandă ca la repartizarea studenţilor să se ţină seama şi de activitatea ştiinţifică a acestora.

O altă formă de stimulare a activităţii elevilor o constituie publicarea materialelor şi rezultatelor obţinute în cercuri, de aceea consfătuirea propune acordarea unui spaţiu mai larg în Revista de fizică şi chimie seria A şi B pentru astfel de materiale.

Criteriile de apreciere a activității în cercuri trebuie să fie următoarele :

— participarea regulată și activă mai ales la ședințele de cerc.
— îndemînarea manifestată în activitatea practică.
— contribuția personală la fondul de idei al cercului.
— rezultatele obținute cu ocazia diferitelor etape de concurs.
— colaborarea la Revista de fizică și chimie seria B.

8) Consfătuirea propune Ministerului Învățămîntului să modifice regulamentul în vigoare, astfel încît elevii de liceu să poată participa dacă doresc la două cercuri științifice.

9) Din discuții a mai rezultat necesitatea stabilirii unor forme de colaborare între licee și facultățile de specialitate, în centrele universitare, cum bunăoară s-a organizat la Timișoara, un ciclu de conferințe pentru elevii din cercuri și de la clasele speciale.

Organizarea unor lucrări de laborator în special pentru fizica atomică este o altă formă de colaborare care s-a dovedit viabilă.

I. P. I. — c. 4193 43 459 Lei 3

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VII

3

MARTIE 1970

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR, 23, SECTOR 7, BUCUREȘTI–46, TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

Gheorghe Gorbănescu, Iași

1. Noua unitate de măsură pentru masele atomice și ale nuclizilor 81

Dana Boiangiu, București

2. Compuși fluorurați ai aluminiului 88

F. Scarlat, București

3. Betatronul privit ca o lentilă magnetică 96

Crețu Steliana, București

4. Un nou tip de cauciuc, copolimerul etilenei cu propilena 100

Iliescu Traian, Cluj

5. Despre spectrul de rotație pură și Raman a moleculelor biatomice homeonucleare . 109

R. Grimberg, Iași

6. Peliculele subțiri și aplicațiile lor 116

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ.; **Teodor Bohățiel**, asist. univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Korner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor șef.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Anul VII nr. 12 martie 1970

NOUA UNITATE DE MĂSURĂ PENTRU MASELE ATOMICE ŞI ALE NUCLIZILOR

de *GHEORGHE GORBĂNESCU*, Fac. de Fizică Iaşi

Istoric. Masa atomică este o mărime care în esenţă ne arată de cîte ori masa unui atom este mai mare decît a altuia luată drept etalon. Din acest motiv ea se exprimă printr-un număr. Introducerea acestei mărimi s-a făcut din necesitatea practică de a efectua rapid calcule matematice în chimie. Drept etalon pentru mase a fost propus de chimistul englez J. Dalton în 1803, masa atomului de hidrogen, cel mai uşor atom cunoscut.

Deoarece masele absolute ale atomilor sînt extrem de mici în comparaţie cu kilogramul şi nu pot fi determinate prin cîntărire directă, masele atomice s-au calculat măsurînd echivalenţii chimici. Aceasta revenea la determinarea experimentală a numărului de părţi de masă dintr-un element care se putea combina total cu o unitate de masă de hidrogen. Astfel, masa atomică a hidrogenului avea valoarea 1, a oxigenului 15,87 a plumbului 205,56 etc.

Majoritatea maselor atomice se determină însă din combinaţiile cu oxigenul şi de aceea J. Berzelius a propus să se aleagă oxigenul ca element de referinţă. Pentru a nu modifica prea mult valorile numerice ale maselor atomice raportate la hidrogen, s-a atribuit oxigenului în mod convenţional masa atomică 16,000. Prin urmare, drept unitate de masă s-a ales a şasesprezecea parte din masa atomică a oxigenului, care este prin definiţie egală cu 16. Această unitate se numeşte unitate atomică chimică de masă. În unităţi de oxigen, hidrogenul are masa atomică 1,008, cuprul 63,54, mercurul 200,61 etc. Unitatea de oxigen s-a dovedit convenabilă pînă cînd a devenit clar că elementul chimic nu este format din acelaşi fel de atomi.

În anul 1910, *Soddy* [1] a demonstrat că este posibilă existenţa unor atomi cu mase diferite care să aparţină aceluiaşi loc al tabelului periodic. Fenomenul a căpătat numele de izotopie, iar atomii la care se întîlneşte se numesc atomi izotopi. Drept consecinţă, numărul tipurilor de atomi este cu mult mai mare decît numărul de elemente chimice. Elementul chimic este un amestec natural de izotopi în care abundenţele relative variază [2] în general după provenienţa şi istoria eşantionului examinat. Deşi mici, aceste variaţii apar pentru că în natură au loc procese care schimbă cantitatea unei componente în favoarea alteia. Ele sînt produse de o serie de procese ca fierberea, topirea, reacţiile de schimb, cristalizarea şi altele. Variaţiile maselor atomice detectate mai înainte, au putut fi explicate prin variaţiile abundenţelor relative ale izotopilor

în probele cercetate. Metodele chimice de determinare a maselor atomice ating o limită de măsurare din cauza acestei variații de compoziție. Unica metodă de determinare precisă a maselor atomice în prezent, este calcularea lor cu ajutorul abundențelor și a maselor izotopilor conform relației :

$$M = \frac{M_1 a_1 + M_2 a_2 + \ldots + M_n a_n}{a_1 + a_2 + \ldots + a_n} = \sum_{i=1}^{n} M_i a_i . \qquad (1)$$

Formula (1) este adevărată numai dacă masa atomică și masele M_i sînt exprimate în aceleași unități.

Înainte de a trece la expunerea căilor posibile pentru măsurarea abundențelor și a maselor izotopice să lămurim noțiunea de nuclid. Din motive temeinice, Kohman [3] a propus în anul 1947 să se introducă noțiunea de nuclid ; se numește nuclid un tip determinat de atom. Astfel vom putea avea nuclizi izotopi, nuclizi izobari, etc. Elementul chimic este un amestec natural de nuclizi izotopi. Conferința Uniunii internaționale de fizică pură și aplicată (International Union of Pure and Applied Physics — IUPAP) din 1956 a adoptat acest punct de vedere [4].

Caracteristicile principale ale unui nuclid stabil sînt masa și abundența izotopică naturală.

Aceste caracteristici se măsoară astăzi cu mare precizie cu ajutorul unor aparate complexe — spectrografele și spectrometrele de masă [5], [6].

La început pentru exprimarea maselor nuclizilor s-au folosit unitățile a. m. u., sau u. a. m. în limba română, introduse în fizică de *Aston* [7] în 1927.

Aston examinase cu spectrograful de masă un mare număr de elemente printre care și oxigenul.

Datorită imperfecțiunilor aparatului folosit, el a găsit că oxigenul are un singur izotop a cărui masă este deci de 16 unități. Aston a propus ca masele nuclizilor să se raporteze la 1/16 din masa acestui nuclid. În acest fel a fost definită scara fizică de mase care în acel moment coincidea cu scara chimică.

Dar în 1929 *Giauque* și *Johnston* [8] au descoperit izotopii rari ai oxigenului ^{17}O și ^{18}O. Măsurătorile mai precise făcute ulterior au arătat că cei trei izotopi ai oxigenului au următoarele abundențe : ^{16}O, (99,759) ; ^{17}O (0,0374) și ^{18}O (0,2036).

O primă consecință a acestei descoperiri a fost că unitatea atomică chimică de masă nu mai era 1/16 din masa atomului ^{16}O, ci 1/16 din masa amestecului de izotopi.

Lucrurile s-au complicat și mai mult din cauză că în amestecul natural, abundențele celor trei izotopi pot să varieze și ca atare trebuie definit un amestec standard. Drept amestec standard s-a convenit să se ia [10] amestecul de izotopi ai oxigenului aflat în apa oceanului planetar, la care se poate considera cu aproximație suficient de bună că are o compoziție izotopică neschimbată sau care variază extrem de puțin. Calculînd noua unitate chimică, rezultată în urma acestei descoperiri, conform relației (1), s-a găsit :

1 unit. at. chim. = 1,000275 u. a. m.

De la început s-a considerat că deosebirea dintre scara chimică (O = 16) și cea fizică (^{16}O = 16) fiind mică nu s-ar putea produce neajunsuri mari. Totuși cu timpul, datorită perfecționării instrumentelor de

observație, această deosebire a început să apară din ce în ce mai mult. Deosebirea de nedorit a celor două scări, aplicate pentru măsurarea aceleiași mărimi fizice — a dus la confuzii inadmisibile.

Ea a devenit obiect de studiu al organizațiilor științifice internaționale. Uniunea internațională de chimie pură și aplicată (International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC), s-a adresat în 1956 Uniunii internaționale de fizică pură și aplicată cu propunerea de a studia problema trecerii la o nouă și unică scară pentru mase atomice și mase nuclidice [9].

Propuneri pentru alegerea unui etalon unic. Ținînd seama că masele atomice se calculează din masele nuclidice conform relației (1), atenția trebuia îndreptată pentru găsirea unui etalon prin care să se poată exprima masele tuturor nuclizilor.

Această alegere nu este arbitrară; ea trebuie să îndeplinească o serie de cerințe printre care:

— *Să nu ducă la modificarea apreciabilă a maselor atomice exprimate în unități de oxigen.*

După cum se știe, energia de legătură pe nucleon, într-un nucleu oarecare, este dată de relația:

$$E = \frac{Zm_H + (A - Z)\, m_n - M}{A},$$

de unde:

$$\frac{M}{A} = m_n - \frac{Z}{A}(m_n - m_H) - E.$$

Dacă introducem notația:

$$\frac{Z}{A} = \frac{1}{2} + \gamma \text{ și } E = E_0 + \delta E$$

unde E_0 este energia de legătură pe nucleon, la nucleele pentru care $Z = A/2$, rezultă:

$$\frac{M}{A} = 1 - \delta E - (m_n - m_H)\,\gamma.$$

De aici:

$$M = A + A\,[\delta E + (m_H - m_n)\,\gamma] = A + \Delta \qquad (2)$$

unde Δ este decrementul de masă.

Pentru îndeplinirea primei cerințe este necesar ca valoarea decrementului de masă să nu depășească 0,5 pe toată întinderea sistemului periodic. Această condiție este bine îndeplinită la nucleele pentru care δE și γ sînt mici.

La: ${}_{1}^{1}H$, ${}_{2}^{4}He$, ${}_{3}^{6}Li$, ${}_{5}^{10}B$, ${}_{6}^{12}C$, ${}_{7}^{14}N$, ${}_{8}^{16}O$, ${}_{10}^{20}Ne$, ${}_{12}^{24}Mg$, ${}_{14}^{28}Si$, ${}_{16}^{32}S$, ${}_{18}^{36}Ar$ și ${}_{20}^{40}Ca$, corecția $\gamma = 0$, și după cum vom vedea unul dintre aceștia a fost ales ca etalon pentru mase.

Dar în principiu poate fi luată și oricare altă unitate de tipul M/A, unde M este masa și A numărul de masă al unui element din partea de mijloc a tabelului periodic.

—*Etalonul ales trebuie să se ionizeze cu uşurinţă*, aceasta pentru că masele nuclizilor se măsoară cu spectrometrul de masă.

În aceste aparate, elementul chimic este adus în stare de atomi şi apoi supus unui intens proces de ionizare.

La spectometrele moderne, ionii formaţi suferă o dublă focalizare şi sînt separaţi cu analizorul electrostatic. Particulele care ajung în analizor şi au o singură sarcină elementară, sînt separate în fascicule de ioni de aceiaşi masă.

După cum se ştie, [11] dacă masa M a ionului variază cu δM, pentru ca traiectoria ionului în cîmpul electromagnetic să nu se schimbe trebuie ca toate potenţialele electrice să varieze de $\delta M/M$ ori. În acest fel trecerea de la un fascicul de ioni cu masa M la altul avînd masa cu δM mai mare, se face prin modificarea corespunzătoare a unei tensiuni.

Prin urmare diferenţa de masă δM a dubletului se poate măsura din diferenţa potenţialelor necesare pentru a focaliza în acelaşi loc ambele componente, încît :

$$\frac{\delta M}{M} = \frac{\delta V}{V}. \qquad (3)$$

— *Etalonul trebuie să aibă posibilitatea de a fi comparat uşor cu ceilalţi nuclizi.* De aceea el trebuie să formeze o mare varietate de dubleţi de masă.

Gamov [10] şi ceva mai tîrziu *Bethe* [12] au propus o scară în care $^4He = 4$. Aceasta însă nu este bună din cauza unor corecţii mari care s-ar introduce în ambele scări anterioare. Masele din scara fizică ar trebui corectate cu 0,097 % şi masele din scara chimică cu 0,069 %.

În afară de aceasta nuclidul ^4He nu intră în nici o legătură chimică, de aceea posibilitatea comparării masei lui cu masele altor nuclizi prin metoda spectroscopiei de masă sînt foarte limitate.

Compararea cu metode chimice, din aceeaşi cauză este foarte grea. Toate acestea fac ca scara $^4He = 4$ să fie înlăturată.

Vechea scară fizică $^{16}O = 16$ este pe deplin sigură, fiindcă masa nuclidului ^{16}O este o constantă universală.

Insuficienţa sa constă în dificultăţile comparării maselor altor nuclizi cu nuclidul standard ^{16}O. Pentru dubleţi nuclidul ^{16}O este puţin comod deoarece formează puţini ioni şi anume ionii O şi ionii hidrizilor $^{16}O^1H$, $^{16}O^1H_2$, $^{16}O_2{}^1H$, $^{16}O_2{}^1H_2$.

În spectrometrele noi, măsurătorile încep cu compararea maselor nuclizilor cu masa nuclidului ^{12}C. Pentru aceasta se măsoară diferenţa maselor a trei dubleţi :

$$^1H_2 - {}^2D_1,\ {}^2D_3 - \tfrac{1}{2}\,{}^{22}C,\ {}^{12}C_1{}^1H_3 - {}^{16}O_1, \qquad (4)$$

care dau posibilitatea determinării masei nuclidului ^{12}C în scara $^{16}O = 16$.

Mai departe măsurătorile se fac cu ionii moleculelor de hidrocarburi cu care se reuşeşte să se compare masele a aproape tuturor nuclizilor.

Pe lîngă aceasta, introducerea scării $^{16}O = 16$ ar pretinde schimbarea maselor atomice cu o mărime însemnată (0,0275 %) care ar forma un mare neajuns în perioada de trecere.

Olander a propus [13] o scară în care masa nuclidului ^{18}O să fie exact egală cu 18. Scara $^{18}O = 18$ este deosebit de atrăgătoare deoarece

ea se deosebește de vechea scară chimică numai cu 0,0004% adică cu o mărime mai mică decît eroarea însăși a scării.

Dar celelalte calități ale acestei scări sînt inferioare (pentru determinarea maselor nuclizilor prin metoda dubleților spectroscopiei de masă) chiar scării $^{16}O = 16$. La aceasta se mai adaugă mica răspîndire a nuclidului ^{18}O, ceea ce îngreunează obținerea unor probe pure.

Dole [14] a propus să se folosească în calitate de standard nuclidul ^{23}Na sau nuclidul ^{1}H. Pentru aceasta a cerut ca masele acestor nuclizi să se ia în așa fel încît scara chimică ($O = 16$) să se conserve aproximativ. Propunerea este însă neconvenabilă.

Fiecare scară la care masa nuclidului standard nu este un număr întreg ($\Delta_{st} \neq 0$), complică enorm calculele maselor din dubleții spectroscopiei de masă și din energia de reacție.

Din aceleași cauze nu este admisibilă nici propunerea lui *Birge* [15] să se ia ca standard nuclidul ^{12}C cu masa 12,0003816 ca să se conserve în primă aproximație scara $^{16}O = 16$.

Selinov [16] a propus o scară de măsură pentru masele nuclizilor în care nuclidul ^{19}F are masa exact egală cu 19. Această unitate s-ar părea că trebuie să fie bună și pentru chimiști și pentru fizicieni.

Într-adevăr, florul este un element chimic fără izotopi; izotopii săi ^{17}F, ^{18}F și ^{20}F sînt radioactivi și au perioade de înjumătățire mici. Masa atomică a florului este de asemenea 19,00, de aceea coeficientul de transformare pentru masele atomice în această scară are practic valoarea 1.

Propunerea lui Selinov a fost reluată de Dole [17], Wichers [18] și Gaglioti [19]. Dar neajunsurile acestei scări ($^{19}F = 19$) sînt foarte asemănătoare cu ale scării $^{16}O = 16$. Compararea nuclidului ^{19}F cu ^{12}C nu este posibilă.

Mult mai comodă și de perspectivă pentru masele nuclizilor este scara lui *Nier* [20] și *Olander* [13] în care s-a propus ca etalon masa nuclidului $^{12}C = 12$.

Această scară prezintă un mare avantaj pentru măsurarea precisă prin metoda dubleților spectroscopici. De asemenea el este comod pentru obținerea maselor din energia reacțiilor nucleare.

Nuclidul ^{12}C poate da următoarele tipuri de ioni: C^{+}, C^{++}, C^{+++}, și C^{++++}. Cu acești ioni se compară masele nuclizilor mai ușori ^{6}Li, $^{2}D_3$; ^{6}He, $^{2}D_2$; ^{3}He, $^{1}H_3$.

La fel de importantă este obținerea ionilor moleculari $^{12}C_n$ cu numărul n al atomilor pînă la 10 și chiar mai mult. Aceasta permite compararea nemijlocită a masei nuclidului standard ^{12}C cu cei mai grei nuclizi.

Se poate măsura diferența maselor dubleților $^{12}C_{10} - {}^{120}Sn$, $^{12}C_{10} - \frac{1}{2}\,{}^{240}Pu$, $^{12}C_5 - \frac{1}{2}\,{}^{220}Sn$, $^{12}C_5 - \frac{1}{3}\,{}^{180}Hf$ și a multora asemănători.

Diferența maselor acestor dubleți δM dă imediat decrementul de masă Δ al nuclizilor care se compară, prin înmulțirea diferenței de masă cu sarcina ionului, $\Delta = q\delta M$, încît decrementul de masă la nuclidul ^{12}C este egal cu zero.

Nuclidul ^{12}C poate forma un șir de hidrizi de forma $^{12}C_n\,{}^{1}H_m$ sau $^{12}C_n\,{}^{2}D_k$. Dacă masele nuclizilor ^{1}H și ^{2}D sînt măsurate suficient de exact, ceea ce este posibil cu ajutorul dubleților (4) ionii acestor molecule pot fi folosiți cu multă comoditate pentru a măsura masele nuclizilor cu numere de masă de la 1 la 210.

Cu ajutorul dubleților (4), etalonul de carbon se poate compara relativ ușor cu etalonul de oxigen.

Toate acestea fac ca nuclidul ^{12}C să fie cel mai bun standard pentru măsurători spectroscopice de masă [10], [11].

Prezența impurităților de nuclid ^{13}C (abundența relativă 1,108) în amestecul natural de izotopi de carbon, poate micșora de cîteva ori precizia măsurătorilor la spectrometrele cu putere de separație mică. Separarea ionilor $^{12}C_9\,^{13}C$ și $^{12}C_{10}\,^{1}H$ se poate face cu ajutorul unor aparate cu puterea de rezoluție nu mai mică de 27.000.

Spectrometrele actuale au puterea de rezoluție 50.000—100.000 și pot să separe ionii ^{13}C și ionii $^{12}C\,^{1}H$. Cînd este cazul se poate folosi ^{12}C pur.

Unitatea de masă a nuclizilor, $^{12}C = 12$, se deosebește de unitatea anterioară din scara chimică cu 0,0043% adică cu o valoare care este de 3—4 ori mai mare decît variația relativă a masei atomice a oxigenului (0,0012%) datorită variației de compoziție.

Astfel și pentru chimiști trecerea la această scară ($^{12}C = 12$) nu este prea grea, deoarece majoritatea calculelor aproximative, masele atomice, și legat de ele unele constante se pot socoti ca mai înainte.

Noua unitate de masă pentru nuclizi și pentru masele atomice $^{12}C = 12$. Analiza noilor scări pentru masele nuclizilor și a maselor atomice a durat mai mulți ani [10].

În august 1959 Comisia IUPAC pentru mase atomice, întrunită la Munchen, a aprobat scara $^{12}C = 12$ pentru mase atomice. Această decizie a fost înaintată spre examinare Conferinței IUPAC din 1961, dar cu condiția de a se întreprinde toate măsurile ca această unitate să fie adoptată și de fizicieni, pentru masele nuclizilor.

În septembrie 1961, la Ottawa în Canada s-a întrunit cea de a zecea Adunare generală IUAP, la care după raportul lui J. Mattauch — președintele Comisiei IUPAP pentru mase nucleare — a fost recomandată pentru fizicieni scara $^{12}C = 12$.

Noua unitate — aceiași pentru fizicieni și chimiști — este egală cu 1/12 din masa nuclidului ^{12}C, care are prin definiție masa egală exact cu 12 [10]. Denumirea noii unități în limba română este „unitate unificată de masă atomică" și are simbolul „uma" [23].

$$1 \text{ uma} = (1{,}66043 \pm 0{,}00007) \cdot 10^{-27} \text{ kg}. \qquad (6)$$

Unitatea atomică din vechea scară fizică este legată de noua unitate prin relația:

$$1 \text{ uma} = (1{,}000317917 \pm 0{,}000000017) \text{ u. a. m.} \qquad (7)$$

Pentru transformarea noii unități în unități de energie servește relația:

$$1 \text{ uma} = (931441 \pm 10) \text{ KeV}. \qquad (8)$$

Vechile mase atomice din scara O = 16 se transformă în noile unități după relația:

$$1 \text{ uma} = (1{,}000043 \pm 0{,}000012) \text{ unit. at. chim.} \qquad (9)$$

Comisia de mase atomice IUPAC, a publicat în octombrie 1961 tabela maselor atomice în scara $^{12}C = 12$. Noile mase au fost calculate

după formula (1). Masele nuclizilor au fost luate din [21] iar abundențele izotopice din [22].

În acest tabel masele atomice nu sînt date totuși cu multe zecimale din cauză că abundențele relative se măsoară cu precizie mai mică decît masele nuclizilor, iar pe de altă parte datorită variației compoziției izotopice a elementului. Precizia de măsurare a maselor atomice este deosebit de bună la elementele monoizotopice.

Comisia de greutăți atomice a IUPAC, a propus să-și schimbe denumirea în Comisie pentru mase atomice. În mod corespunzător Tabela greutăților atomice să se numească Tabela maselor atomice relative. Ambele propuneri au fost adoptate în ședințele IUPAC.

În țara noastră chiar din 1962 s-a făcut cunoscut noua definiție a acestei unități [24], [25] și tabela de mase atomice. Mai semnalăm încă lucrările [26], [27], [28] referitoare la această problemă.

Cea mai recentă recomandare de folosire a unității unificate de masă a fost făcută de către Redacția revistei de chimie [23]. Manualele școlare prezintă însă destul de confuz această chestiune (Fizica cl. a XII-a, secția reală, ediția 1968).

În limba engleză noua unitate de masă se notează cu „u" iar în limba rusă cu „e".

Astfel s-a ajuns la definiția noii unități de masă a cărei istorie este foarte asemănătoare cu definirea metrului. Nu este exclus ca odată cu descoperirea altor metode mai perfecționate de măsurare a maselor nuclidice să se renunțe și la etalonul de carbon.

BIBLIOGRAFIE

1. *F. Soddy*: Annual reports of the progres of chemistry for 1910, p. 285, London, (1911).
2. *K. Rankama*: Progres in isotope geology, New York, London, John Wiley and Sons, (1963).
3. *T. P. Kohman*: Amer. J. Phys., 14, 356, (1947).
4. Physics Today, 9, No. 11, 23, (1956).
5. *G. P. Barnard*: Modern mass spectrometry, The Inst. of Phys., London, (1953).
6. *H. Birkenfeld, G. Haase, H. Zahn*: Massenspektrometrische Isotopenanalyse, D.V.W. (1962).
7. *F. V. Aston*: Proc. Roy. Soc., A 115, 487, (1927).
8. *W. F. Giauque, H. L. Johnston*: Nature—London, 124, (1929).
9. *J. Mattauch*: Z. Naturforsch., 13 a, 572, (1962).
10. *V. A. Kravțov*: Uspehi fiziceschih nauk, t. 78, vip. 65, (1962).
11. *V. A. Kravțov*: Massî atomov i energhia sviazi iader, Atomizdat, Moskva, (1965).
12. *H. Bethe*: Phys. Rev., 47, 633, (1935).
13. *A. Olander*: Comunicare particulară, (1957).
14. *M. Dole*: J. Amer. Chem. Soc., 57, 273, (1935).
15. *R. Birge*: Comunicare particulară, (1957).
16. *I. P. Selinov*: Uspehi fiziceschih nauk, 44, 511, (1951).
17. *M. Dole*: Chem. Rev., 51, 263, (1952).
18. *E. Wichers*: J. Amer. Chem. Soc., 78, 3237, (1956).
19. *V. Gaglioti*: Nuovo Cimento, 6, 280, (1957).
20. *A. Nier*: Comunicare particulară, (1957).
21. *F. Everling, L. König, J. Mattauch, A. Wapstra*: Nucl. Phys., 15, 32, (1960); 18, 529, (1960).
22. *G. Fuller*: Way's 1959 Nuclear Data Tables, United State Atomic Energy Commision, Washington, p. 66, (1959).
23. *Redacția*: Revista de chimie, Nr. 1, 69, (1969).
24. *Redacția*: Revista de chimie, Nr. 2, 109, (1962).
25. *C. G. Macarovici*: Revista de chimie, Nr. 8, 449, (1962).
26. *N. Bărbulescu, H. Bednar, V. Bednar*: Revista de fizică și chimie A, Nr. 7, 241, (1966).
27. *Editura Tehnică*: Manualul inginerului, vol. II, 659, (1966).
28. *Editura Tehnică*: Îndrumător matematic și tehnic, 467, (1964).

COMPUȘI FLUORURAȚI AI ALUMINIULUI

Asist. *DANA BOIANGIU*, Inst. Polit. București

Aluminiul formează cu fluorul o gamă largă de combinații. Compușii fluorurați ai aluminiului pot fi clasificați astfel:

— fluoruri
— oxifluoruri și fluoruri bazice
— fluoroaluminați.

Dintre compușii fluorurați cei mai importanți sînt trifluorura de aluminiu și criolita, de aceea în articol s-a insistat asupra lor.

Fluorurile se deosebesc deseori foarte mult de celelalte combinații ale acelorași elemente, deoarece fluorul ca urmare a micului volum atomic și ionic, a înaltei afinități electronice, le imprimă caracterul său.

Procedeele tehnice pentru obținerea combinațiilor de fluor se bazează pe reacții de elemente și combinații cu fluorul elementar și acidul fluorhidric.

Fluorurile se deosebesc de celelalte halogenuri destul de mult, în deosebi în privința punctelor de topire și fierbere, a solubilității în apă și în alte lichide, dar nu se deosebesc prea mult în structura moleculară în stare gazoasă și în construcția cristalului.

Fluorurile au o mare tendință de a forma săruri duble, respectiv combinații complexe (fluoroaluminații).

Lucrarea de față tratează metodele de obținere ale compușilor fluorurați ai aluminiului cît și unele proprietăți ale lor.

I. *Fluoruri de aluminiu.*

Se cunosc în prezent următoarele fluoruri de aluminiu:

— monofluorura de aluminiu AlF
— difluorura de aluminiu AlF_2
— trifluorura de aluminiu AlF_3

Existența unei subfluoruri anunțată de Hampe a fost contestată de Van Diehl.

Singura fluorură de aluminiu care apare în stare naturală este trifluorura de aluminiu în mineralul rar fluellita $AlF_3 \cdot H_2O$.

1. **Monofluorura de aluminiu** se obține prin încălzirea în vid a unui amestec de pulbere de aluminiu metalic și fluorură de aluminiu trivalent la 650—670°.

Se obține un sublimat care încălzit la o temperatură peste 750° dă un solid cristalin. Recent în 1965 s-a obținut monofluorura gazoasă prin reacția:

$$2\,Al\,(l) + AlF_3\,(g) = 3\,AlF\,(g) \qquad T = 1199-1348°K$$

Spectrul de microunde al AlF, bazat pe efectul Stark, este specific pentru o moleculă diatomică.

Irman dă pentru AlF_3 următoarele variații de entalpie:

$$\Delta H_{crist}\,AlF_3 = -103 \text{ kcal/mol}; \quad \Delta H_{gaz} = -50 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{f\,298\,(AlFg)} = -60{,}65 \text{ kcal/mol.}$$

Fluorura monovalentă este stabilă la temperaturi ridicate.

2. Difluorura de aluminiu

Pînă în 1964 nu a fost dată nici o probă evidentă a existenței AlF_2, deși AlF și AlF_3 sînt specii bine cunoscute.

Existența AlF_2 a fost dovedită de Ehlert și Margrawe prin folosirea metodelor spectrometrice de masă obișnuite.

3. Trifluorura de aluminiu

Trifluorura de aluminiu este o sare albă, cristalină, utilizată în special drept component de electroliză în reducerea electrolitică a aluminiului.

Fluorura pură anhidră este foarte greu de preparat. Produsul comercial conține impurități și apă de hidratare. Se tratează în special metodele de obținere ale AlF_3. Este expusă și metoda prin care a fost obținută noua formă cristalină γAlF_3, forma bine cunoscută la temperaturi ridicate fiind numită αAlF_3.

Metodele de obținere ale AlF_3 sînt următoarele:

a) Din aluminiu metalic și HF sub presiune. Reacția s-a dovedit a fi un procedeu bun pentru obținerea unei fluoruri pure. Prin reacția pulberii metalice cu acid fluorhidric la 400° timp de 12 ore s-a obținut în mod cantitativ fluorura pură căutată. Metoda se aplică în laborator.

b) Din oxid de aluminiu — prin reacția cu acizii se obține AlF_3. Oxidul este tratat cu acid fluorhidric în soluție sau în stare de vapori. Procesul dezvoltat de Pennsylvania Manufacturing Company folosește soluția de alumină hidratată în acid fluorhidric 15%. Urmează cristalizarea, filtrarea, calcinarea. Produsul conține 90—93% AlF_3.

Procedeele germane folosesc acid fluorhidric 40—60%. Fluorura obținută are o puritate 95%. Procedeul Gitzen Wagner se bazează pe reacția aluminei trihidratate încălzită între 400—700°C cu acid fluorhidric gazos în strat fluidizat.

S-a căutat înlocuirea materiilor prime de aluminiu relativ pure cu materii impure, ca argilele. Principala dificultate este procentul mare de silice prezent ceea ce ar necesita noi metode pentru îndepărtarea lui. De asemenea argilele mai conțin fier și titan care trebuie îndepărtate. De aceea costul ridicat de prelucrare împiedică folosirea argilelor ca materii prime.

— Oxidul de aluminiu Al_2O_3 anhidru reacționează cu hidrofluorura de amoniu. În practică se utilizează un amestec complex corespunzînd compoziției de echilibru: NH_4HF 62,7%; NH_4F 30,5%; H_2O 6,8%
$3{,}0\ NH_4HF_2 + 2{,}2\ NH_4F + 1{,}4\ Al_2O_3 + 0{,}9\ H_2O = 2{,}8\ AlF_3 + +6{,}1\ H_2O + 5{,}2\ NH_3$.

Activitatea Al_2O_3 depinde de temperatura la care a fost calcinat, temperatura optimă de calcinare fiind 600°.

Metode cu hidrofluorură se aplică numai în laborator pe cînd procedeul bazat pe reacția oxidului de aluminiu cu acid fluorhidric se aplică pe scară industrială.

c) Din hidroxid de aluminiu, fluorura de aluminiu se obține prin tratarea acestuia cu acid fluorhidric diluat:

$$3\ HF + Al(OH)_3 \rightarrow AlF_3 + 3\ H_2O$$

Mai simplu, fluorura de aluminiu se obţine din acid hexafluosilicic şi hidroxid de aluminiu:

$$H_2SiF_6 + 2\,Al(OH)_3 = 2\,AlF_3 + SiO_2 + 4\,H_2O$$

alumină trihidratată

Riss şi colaboratorii (1966) au arătat că procesul interacţiunii se se petrece în două stadii:

— primul, relativ repede cu formarea hexafluosilicatului:

$$3\,H_2SiF_6 + 2\,Al(OH)_3 = Al_2(SiFe)_3 + 6\,H_2O \qquad (1)$$

— al doilea, relativ lent:

$$Al_2(SiF_6)_3 + 6\,H_2O = 2\,AlF_3 + 3\,SiO_2 + 12\,HF \qquad (2)$$

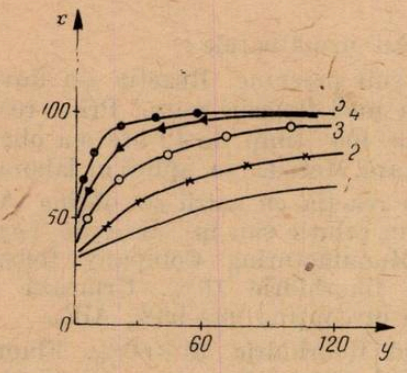


Fig. 1
Cinetica descompunerii H_2SiF_6 cu $Al(OH)_3$
X — gradul de descompunere α (%)
Y — timp de descompunere (min.)
Temp. descomp. °C: 1—50°; 2—60°; 3—70°; 4—80°; 5—90°.

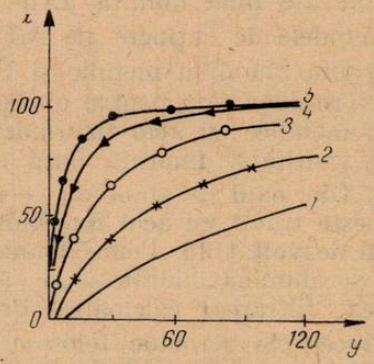


Fig. 2
Cinetica descompunerii soluţiei $Al_2(SiF_6)_3$
X — gradul de descompunere (%)
Y — timp de descompunere (min.)
Temp. descomp. °C: 1—50°; 2—60°; 3—70°; 4—80°; 5—90°.

Acidul fluorhidric rezultat ca urmare a descompunerii hexafluosilicatului reacţionează cu rămăşiţele $Al(OH)_3$:

$$12\,HF + 4\,Al(OH)_3 = 4\,AlF_3 + 12\,H_2O \qquad (3)$$

Rezultatele cercetării se văd în fig. 1, 2.

Fluorura de aluminiu pură, anhidră, nu este un produs comercial deoarece preţul de obţinere ar fi prea ridicat în comparaţie cu numărul de aplicaţii relativ restrîns.

AlF_3 pură, anhidră, a fost obţinută de Fedotieff şi Iljinski prin tehnica sublimării. Procedeul constă în sublimarea în vid la peste 1100° a fluorurii prealabil deshidratată şi condensarea vaporilor pe o suprafaţă mai rece, aproximativ 900°.

Trifluora de aluminiu cristalizează în romboedri hexagonali, albi sau transparenţi cu $a = 5{,}026$ Å şi $\alpha = 58{,}533°$. Ea aparţine grupului

spaţial R3 cu parametrii celulei elementare : $a = 4{,}917$ Å ; $c = 12{,}445$ Å şi $\gamma = 2516$ Å. [3] şi conţine 6 molecule AlF_3 în celula elementară. Pauling arată că fiecare atom metalic este înconjurat de un octaedru de atomi de fluor iar relaţiile stoechimetrice cer ca fiecare atom de fluor să fie strîns legat de 2 atomi de aluminiu. Moleculele sînt astfel combinate în polimeri

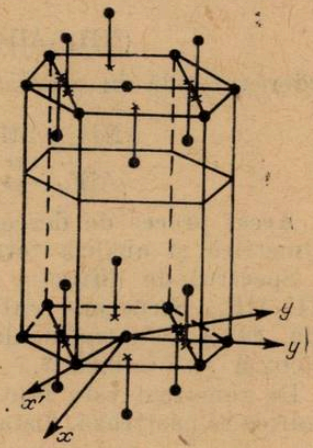


Fig. 3
Aranjarea atomilor de Al în reţeaua AlF_3
AlF_3 este izomorf cu FeF_3 şi CoF_3.

giganţi, iar procesele de topire şi evaporare pot avea loc numai prin distrugerea puternicelor legături chimice între atomii metalici şi cei nemetalici, în consecinţă substanţa va avea puncte de topire şi fierbere ridicate.

S-a găsit $T_t = 1440°C$. Alte lucrări arată că sarea sublimă fără să se topească. Ruff dă ca temperatură de sublimare 1281°C.

AlF_3 este insolubilă în solvenţi anorganici şi organici, dar este solubilă în acid fluorhidric.

Prin adăugarea de samariu concomitent cu iradierea cu raze catodice sau ultraviolete, trifluorura de aluminiu emite ioni pozitivi la cca 450°.

Trifluorura de aluminiu se caracterizează printr-o anumită inerţie de reacţie. Ea este insolubilă în apă, nu reacţionează cu apa, acizii reci sau soluţii fierbinţi de hidroxizi. Un curent de vapori de apă o descompune în alumină şi acid fluorhidric. Într-un curent de hidrogen la cald, descompunerea trifluorurii este însoţită de o volatilizare parţială.

Reacţionează cu acidul boric, varul şi carbonatul de sodiu topit.

Fluorura de aluminiu dă ioni complecşi $(AlF_6)^{3-}$; $(Al_2F_9)^{3-}$; $(AlF_4)^-$. Crioscopia indică ca fiind cel mai probabil $(AlF_6)^{3-}$. Wendell, Latimer şi Jolly au studiat entropia de formare a acestui ion.

Trifluorura de aluminiu formează o serie de hidrofluoruri şi săruri duble sau complexe cu fluoruri de amoniu, bariu, calciu, cesiu, cobalt, cupru, fier, litiu, magneziu, nichel, potasiu, rubidiu, sodiu, taliu, stronţiu, zinc.

Fluorura de aluminiu formează mai mulţi hidraţi :

$AlF_3 \cdot 9\ H_2O$; $AlF_3 \cdot 31/2\ H_2O$; $AlF_3 \cdot 3\ H_2O$; $AlF_3 \cdot H_2O$; $AlF_3 \cdot 1/2\ H_2O$.

Dintre aceste combinaţii s-a dovedit existenţa mono şi trihidratului.

Hidraţii pot pierde apa fără pierderi de fluor, prin încălzirea lor cîteva secunde la temperatura finală a gradului dorit de deshidratare. Încălzirea rapidă se efectuează într-un proces în pat fluidizat. Se produce o fluorură de aluminiu 99,6% pură.

În anul 1966, a fost descoperită o nouă formă cristalină a AlF_3, numită γAlF_3. Forma bine cunoscută a AlF_3, ale cărei proprietăţi şi metode de obţinere sînt date mai înainte a fost numită forma α. γAlF_3 se obţine prin descompunerea termică a hexafluoaluminatului de amoniu, conform următoarelor reacţii :

$$(NH_4)_3AlF_6 \xrightarrow{>170^\circ} NH_4AlF_4 + 2\,NH_4F$$

(pierderea totală în greutate este 57%)

$$(NH_4)_3\,AlF_4 \xrightarrow{>300^\circ} \gamma AlF_3 + NH_4F$$

$$\gamma AlF_3 \xrightarrow{720^\circ} \alpha AlF_3.$$

Acest proces de descompunere a fost studiat prin analiza termogravimetrică şi analiza termică diferenţială.

Spectrul de difracţie pentru γAlF_3 este foarte asemănător celui al NH_4AlF_4. Structura γAlF_3 se bazează pe celula elementară tetragonală ca şi a tetrafluoaluminatului. Celula elementară P4 mm cu $a = 5{,}02$ Å şi $c = 6{,}03$ Å.

De remarcat este faptul că de-a lungul întregii serii configuraţia octoedrică se păstrează, distanţele Al—F rămînînd aceleaşi (1,76—1,79 Å).

II. *Oxifluoruri şi fluoruri bazice de aluminiu.*

Fluorurile bazice de aluminiu au fost obţinute în 1948 de către Coxley şi Scott, tratînd soluţii amestecate de sulfat şi fluorură de aluminiu cu amoniac la temperaturi de 100—180°. Se obţin fluoruri bazice cu compoziţia variind de la $AlF(OH)_2$ la $AlF_2(OH)$. Aceşti compuşi sînt cubici cu grup spaţial O_h^7—Fd 3 m. Celula elementară conţine 16 grupe AlF şi molecule de apă.

Structura hidrofluorurii este stabilă pînă la 500°, pierderea treptată a apei fiind însoţită de o contracţie corespunzătoare a reţelei. Nu se formează oxifluoruri, hidrofluorurile descompunîndu-se în acid şi fluorură.

Oxifluorurile aluminiului cu compoziţia variind de la AlFO — Al_2OF_4 se obţin prin fluorurarea AlOBr cu BrF_3 în proporţii adecvate. Aceasta este singura metodă de obţinere.

Fiecare din oxifluorurile obţinute dau prin hidratare, spectre de raze X caracteristice fluorurilor bazice.

Oxifluorurile de aluminiu sînt puţin solubile în apă.

III. *Fluoroaluminaţi.*

Trifluorura de aluminiu formează cu celelalte fluoruri metalice săruri duble de compoziţii diferite, numite fluoroaluminaţi. Ei conţin anionii :

$$(AlF_6)^{3-}\,;\ (AlF_4)^{-}\,;\ (AlF_5)^{2-}\,;\ (AlF_7)^{4-}\,;\ (Al_3F_{14})^{5-}.$$

Dintre aceştia cei mai importanţi sînt compuşii de tip criolit : $AlF_3 \cdot 3\,MF$ [amionul $(AlF_6)^{3-}$] în care M este un metal alcalin. Aceste combinaţii pot fi considerate ca derivaţi ai unui acid complex fluoroaluminic $(AlF_6)H_3$, care nu a fost izolat. Au fost înregistraţi de către Deville următorii acizi :

$$3\,AlF_3 \cdot 2\,HF \cdot 5\,H_2O \text{ şi } 2\,AlF_3 \cdot HF \cdot 5\,H_2O$$

În natură se găsesc următoarele fluoruri complexe :

— criolit $AlF_3 \cdot 3\,NaF$
— chiolit $3\,AlF_3 \cdot 5\,NaF$
— pacnolit și thomsenolit, 2 forme dimorfe, $AlF_3 \cdot CaF_2 \cdot NaF \cdot H_2O$
— ralsonit $Na_xMg_xAl_{2-x}(F, OH)_6 \cdot H_2O$
— criolitonit $Na_3Li_3(AlF_6)_2$
— elpasolit NaK_2AlF_6
— weberit $Na_2(MgAlF_7)$
— evigtokit $Ca_2AlF_7 \cdot 2\,H_2O$
— iaroslavita, o nouă fluorură de aluminiu și calciu găsită în 1964 în Siberia $Ca_3Al_2F_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$.

1. Tetrafluoroaluminați

Tetrafluoroaluminații sînt săruri complexe cu formula generală $MAlF_4$. Se cunosc tetrafluoroaluminații de Li, Na, K, Rb, Tl, NH_4. Nu se găsesc în natură, au fost obținuți în laborator. Structura lor este bazată pe celula elementară tetragonală. Aranjarea octoedrică, caracteristică fluorurilor de aluminiu se păstrează.

Deși mai mulți cercetători au preparat în fază solidă $MAlF_4$, nu erau indicate asemenea specii în fază de vapori pînă în 1954 cînd Horxard, făcînd experiențe pe criolit a indicat un nou produs gazos $NaAlF_4$.

Tetrafluoroaluminații se folosesc din ce în ce mai mult ca noi materiale dielectrice.

2. Xexafluoroaluminați

Hexafluoroaluminații conțin ionul complex $(AlF_6)^{3-}$.

Importanță tehnică are numai hexafluoroaluminatul de sodiu Na_3AlF_6 sau criolitul, de aceea sînt date în special metodele de obținere și proprietățile acestui compus.

Criolitul natural se găsește pe coasta de sud-vest a Groenlandei, Spania, munții Ural și America.

Astăzi criolitul sintetic ia din ce în ce mai mult locul criolitului natural.

Metodele de obținere ale criolitului sintetic sînt următoarele :

a) Reacția acidului fluorhidric cu aluminat de sodiu.

Cea mai mare cantitate de criolit se produce prin tratarea acidului fluorhidric sărac în silice cu hidroxid de aluminiu și hidroxid de sodiu, respectiv aluminat de sodiu :

$$6\,HF + Al(OH)_3 + 3\,NaOH = Na_3AlF_6 + 6\,H_2O \quad t = 85-100°C$$

b) Metoda cu carbonat.

Se carbonatează un amestec de soluții de fluorură de sodiu și aluminat de sodiu cu CO_2 12—15%, la un pH = 10,2—10,7

$$12\,NaF + Na_2O \cdot Al_2O_3 + 4\,CO_2 = 2\,Na_3AlF_6 + 4\,Na_2CO_3$$

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,NaHCO_3$$

Pulpa de criolit se decantează și filtrează. Metoda necesită instalații voluminoase, căci se lucrează cu soluții diluate.

c) Metoda amoniacală.

Metoda comportă 2 faze: obținerea în primul rînd a fluorurii de amoniu și a aluminatului de sodiu, iar în a 2-a fază reacția între ele.

$$Al(OH)_3 + 3\,NaOH = Na_3AlO_3 + 3\,H_2O$$

$$3\,CaF_2 + SiO_2 + 3\,H_2SO_4 = H_2SiF_6 + 3\,CaSO_4 + 2\,H_2O$$

$$H_2SiF_6 + 6\,NH_3 + 2\,H_2O = 6\,NH_4F + SiO_2$$

$$6\,NH_4F + Na_3AlO_3 = Na_3AlF_6 + 6\,NH_3 + H_2O$$

NH_3 degajat reintră în proces. Formarea criolitului are loc la temperatura de 96°C și se realizează prin injecția de abur viu în vasul de reacție. Operația durează cca 6 ore.

d) Obținerea criolitului din argile naturale.

După acest procedeu un amestec de fluorură și o argilă oarecare se tratează cu o cantitate corespunzătoare de acid sulfuric, formîndu-se sulfat de aluminiu și fluorură care trec în soluție. În soluție se adaugă acid fluorhidric astfel încît să se obțină hidrofluorură de amoniu.

Prin tratarea cu clorură de sodiu precipită criolita:

$$3\,CaF_2 \cdot SiO_2 + 6\,H_2SO_4 + 2\,Al_2O_3 = Al_2(SO_4)_3 \cdot 2\,AlF_3 + 3\,CaSO_4 \cdot SiO_2 + 6\,H_2O$$

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 2\,AlF_3 + 18\,HF = 4\,(AlF_3 \cdot 3\,HF) + 3\,H_2SO_4$$

$$4\,(AlF_3 \cdot 3\,HF) + 12\,NaCl = 4\,Na_3AlF_6 + 12\,HCl$$

Avantajul procedeului constă în faptul că se pot prelucra argile. Dezavantajul: coroziune datorită formării HCl.

e) Prepararea criolitului din acid hexafluosilicic.

Este metoda cea mai adecvată pentru noi. Acest procedeu comportă următoarele faze: obținerea soluției de fluorură de aluminiu, obținerea soluției de fluorură de sodiu, precipitarea criolitului, uscarea, ambalarea. Reacțiile sînt:

$$H_2SiF_6 + 2\,Al(OH)_3 \xrightarrow[30']{80-85^\circ C} 2\,AlF_3 + SiO_2 + 4\,H_2O$$

$$H_2SiF_6 + 2\,NaCl \longrightarrow Na_2SiF_6 + 2\,HCl$$

$$Na_2SiF_6 \xrightarrow{600'} 2\,NaF + SiF_4 - Q$$

$$AlF_3 + 3\,NaF \xrightarrow{80'} Na_3AlF_6$$

Cercetări recente au încercat obținerea criolitei din hexafluosilicat de sodiu. Procedeul nu este încă pus la punct.

f) Reacția NaF cu AlF_3 în fază solidă.

Acest studiu început în 1958 are la bază o serie de fenomene observate în laborator. Rezultatele experienței pot fi rezumate astfel: cîmpul de temperaturi al reacției este cuprins între 400—700°. S-a demonstrat că reacția de formare a criolitei are loc în cea mai mare parte în apropierea temperaturii de 700°.

Criolita este un praf alb, cristalin; cristalizează în prisme monoclinice care la 565° trec în forma cubică.

Tabela de mai jos indică structurile unor compuşi din familia criolitei şi modificaţiile ce apar cu schimbarea temperaturii

Compus	−180°	20°	300°	565°	597°
Li_3AlF_6	—	rombic	—	—	cubic
Na_3AlF_6	—	monoclinic	—	cubic	
K_3AlF_6	—	tetragonal	cubic		
$(NH_4)_3AlF_6$ }	tetragonal	cubic			
$(NH_4)_3FeF_6$ }					
K_2NaAlF_6	cubic	cubic			

Criolita se topeşte la 1009°C, prezentînd la încălzire o luminiscenţă gălbuie. Este puţin solubilă în apă. Solubilitatea este maximă în soluţii apoase de săruri de aluminiu şi fier. Fluoaluminatul de sodiu este un solvent remarcabil pentru cei mai mulţi compuşi minerali, de aceea a fost utilizat de Rollin ca agent crioscopic.

Lucrările acestui autor au arătat că criolita nu este un amestec de săruri ci o sare de sodiu.

Criolita reacţionează cu acizii şi bazele:

$$2\ Na_3AlF_6 + 6\ H_2SO_4 \rightarrow 3\ Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 12\ HF$$

$$Na_3AlF_6 + {}_4NaOH \rightarrow 6\ NaF + NaAlO_2 + 2\ H_2O$$

Topită în aer umed criolita se descompune:

$$Na_3AlF_6 + 2\ H_2O \rightarrow NaAlO_2 + 2\ NaF + 4\ HF$$

Metalele mai electropozitive reacţionează cu criolita la temperaturi ridicate eliberînd aluminiul. Folosirea sodiului în acest scop stă la baza unui procedeu rapid comercial pentru producţia aluminiului. Criolita este de asemenea redusă de magneziu, reacţie folosită pentru îndepărtarea magnezului în rafinarea aluminului.

IV. *Utilizările compuşilor fluoruraţi ai aluminiului.*

Dintre compuşii fluoruraţi ai aluminiului aplicaţii practice multiple au trifluorura de aluminiu şi criolita. AlF_3 se utilizează ca adaos la electroliţii topiţi în obţinerea aluminiului, la rafinarea electrolitică a aluminului, la obţinerea criolitului sintetic.

AlF_3 dă împreună cu fluorura de potasiu un amestec stabil rezistent la umezeală folosit pentru sudarea aluminiului şi aliajelor sale.

AlF_3 este utilizată drept catalizator în chimia organică; poate fi folosită şi ca izolator. Cînd aluminiul pur este expus timp de 20 minute la 550° în vapori ce conţin compuşi de fluor, se obţine un film flexibil şi aderent de AlF_3, gros de 1 μ, a cărui rezistenţă este $10^{11}\ \Omega$ la un voltaj de 450 V.

În amestec cu fluorurile de Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd la 700—1200° în aer sau gaz inert, trifluorura de aluminiu formează complecşi mai mult sau mai puţin stabili utilizaţi ca substanţe luminofore.

AlF_3 are aplicaţii şi în industria ceramică la obţinerea unor cărămizi refractare uşoare, sticle de fluoruri.

Criolita se folosește în special în industria aluminiului ca component de electrolit, la topirea și rafinarea electrolitică a aluminiului cît și în sudura aluminiului și a aliajelor sale.

Criolita se folosește și în obținerea unor feroaliaje. Industria abrazivelor folosește criolita la obținerea roților abrazive.

Industria ceramică folosește criolita ca un opacifiant, ca un element în obținerea smalțurilor vitroase, opal, alabastru, obținerea sticlei de laborator.

Criolita este utilizată și la obținerea unor lubrifianți. Lubrifiantul este format din criolită și 5—20% borax solid sau sulfat de plumb.

Importanță mai mică o are criolita ca insecticid (cunoscută sub numele de „Kriocid").

Tetrafluoroaluminații se folosese ca materiale dielectrice.

BIBLIOGRAFIE

1. *Kirk, Othmer*: Encyclopedia of Chemical Technology vol. 6, 1951.
2. *Welss H. G.*: Structural Inorganic Chemistry Oxford, 1962.
3. Uhlemanns Encyclopädie der Technischen Chemie 7 Band, 1956.
4. *Paul Pascal*: Nouveau Traité de Chimie Minèrale vol. VI, 1961.
5. Journal of Physical Chemistry 69/7, 1965.
6. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 18, (1961).
7. Chemische Berichte 99/2, 459—61/1966.
8. *Winnacker, Küchler*, Tehnologie chimică anorganică vol. I, E. T. București, 1962.
9. Journal of American Chemical Society 81, (1959).
10. *Linus Pauling*: The Nature of the Chemical Bond II, Ed. New York, 1960.
11. *Gonelin*: Aluminium vol. 35, Teil B nr. 1.
12. Journal of American Chemical Society 67, 64, (1954).
13. Himia i Himiceskaia Tehnologia 7 (2), 1964
14. Jurnal Prikaldnoi Himii 39/1, 1966.
15. Jurnal Prikladnoi Himii 39/5, 1966.
16. La Chimia et L'Industria-Milan 46/7, 1964.
17. *I. Moldovan, N. Popovici*: Tehnologia îngrășămintelor minerale vol. I E. T. București, 1962.
18. Inorganic Chemistry 5/11, 1966.
19. Journal of American Chemical Society 70, 105, (1948).
20. Nature 204 (4956), 1964.
21. Journal of Inorganic And. Nuclear Chemistry 27/11, 1965.
22. U. S. 277, 678, 1962.
23. German 1, 127, 171, Aprilie 5, 1962.
24. German 1, 190, 448, Aprilie 8, 1965.
25. U. S. 3, 138, 578 Iunie 23, 1964.
26. Comptes Rendus Ser C 262 (3), 1966.
27. Brevet francez 1, 418, 497, Noembrie 19, 1965.

BETATRONUL PRIVIT CA O LENTILĂ MAGNETICĂ*

F. SCARLAT, Institutul de Fizică Atomică, București

1. **Introducere.** În literatura de specialitate [1], [2], [3] se face o analogie între mișcarea particulelor în cîmp electromagnetic și propagarea razelor de lumină prin lentile. Convergența și divergența razelor de lumină din optica geometrică, corespund în optica electronică la focalizarea și defocalizarea particulelor și în acceleratoarele de particule la stabilitatea și instabilitatea mișcării particulelor. Deoarece în spațiul de accelerare din întrefierul acceleratoarelor de particule există cîmp elec-

* Consultație pentru gradul II didactic.

tromagnetic, rezultă că acesta poate fi privit ca o lentilă electronică. Spre deosebire de lentilă, în betatron mai există şi accelerare din cauza variaţiei în timp a cîmpului magnetic de ghidare.

Cîmpul electric şi magnetic din lentilele electronice poate fi constant sau variabil. În primul caz, lentilele se numesc statice, iar în al doilea caz, variabile. În general, direcţia de acţiune a cîmpului nu corespunde cu direcţia de mişcare a particulei. Rezultă că vectorul cîmpului se poate descompune în două componente perpendiculare, dintre care una în direcţia de mişcare, iar cealaltă perpendiculară pe aceasta. Dacă componenta axială (paralelă cu axa de mişcare) are valoarea mult mai mare decît componenta transversală, atunci lentilele sînt cu simetrie axială, iar în caz contrar, lentilele sînt fără simetrie axială. Betatronul în ansamblu, poate fi privit ca o lentilă magnetică, iar spaţiul de accelerare, ca o lentilă magnetică fără simetrie axială. Pe lîngă proprietăţile de ghidare şi focalizare ale lentilelor electronice statice, la lentilele electronice variabile găsim şi proprietatea de accelerare a particulelor.

2. Traiectoria paticulelor în lentila electromagnetică cu simetrie axială. Pentru un sistem constituit dintr-o particulă şi un cîmp electromagnetic cu simetrie axială, în sistemul cilindric de coordonate (r, θ, z), ecuaţiile de mişcare ale particulei [1] sînt :

$$m_0 \frac{d^2 r}{dt^2} = -e \frac{\partial Q}{\partial r},$$

$$m_0 \frac{d^2 z}{dt^2} = -e \frac{\partial Q}{\partial z}, \qquad (1)$$

$$m_0 \frac{d\theta}{dt} = \frac{e}{cr}\left(A + \frac{C}{r}\right),$$

unde :

$$Q(r, z) = \varphi(r, z) - V_m(r, z), \qquad (2)$$

$$\varphi(r, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(n!)^2} \Phi^{(2n)}(0, z)\left(\frac{r}{2}\right)^{2n} = \Phi(0, z) - \frac{r^2}{4}\Phi''(0, z) + \ldots \qquad (3)$$

$$V_m(r, z) \approx \frac{e}{2 m_0 c^2}\left(A + \frac{C}{r}\right)^2, \qquad (4)$$

$$A(r, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n!\,(n+1)!}\left(\frac{r}{2}\right)^{2n+1} B^{(2n)}(0, z) = \frac{r}{2} B(0, z) - \frac{r^3}{16} B''(0, z) + \qquad (5)$$

$$C = r_0\left[\frac{m_0 c}{e} r_0 \dot{\theta}_0 - A_0\right] = r_0^2\left[\frac{m_0 c}{e}\dot{\theta}_0 - \frac{B(0, z)}{2}\right]. \qquad (6)$$

Aproximaţia obţinută prin neglijarea termenilor de ordin mai mare ca doi, din expresiile (3)—(5) se numeşte aproximaţia paraaxială.

Ecuaţiile (1) reprezintă mişcarea electronului cu masa m_0 şi sarcina e în planul (r, z) sub acţiunea unor forţe care la rîndul său sînt determinate de coordonate. În cîmpul acestor forţe particula se bucură de o energie potenţială aproximată prin funcţia Q. Unele trăsături caracte-

ristice ale mişcării se pot deduce fără rezolvarea ecuaţiei (1), analizînd relieful funcţiei Q. Din această analiză rezultă limitele domeniilor de mişcare a particulelor şi putem studia forma geometrică a acestor domenii. Spre deosebire de funcţia φ, care satisface ecuaţia Laplace, funcţiile Q şi V_m nu satisfac această ecuaţie.

Din ecuaţia (1) rezultă traiectoria particulelor în lentila electrică LE) şi magnetică (LM) [3]:

$$\frac{d^2r}{dz^2} + Kr = 0, \qquad (7)$$

$$\frac{d\theta}{dz} = \alpha,$$

unde

$$K = \begin{cases} \frac{3}{16}\left(\frac{\dot{\Phi}}{\Phi}\right)^2; \\ \frac{eB^2}{8\,m_0c^2\,\Phi} \end{cases} \qquad \alpha = \begin{cases} 0 & \text{pentru LE.} \\ \frac{1}{c}\sqrt{\frac{e}{8\,m_0c^2\,\Phi}}\,B & \text{pentru LM.} \end{cases}$$

Ecuaţia (7) exprimă faptul că particula este focalizată ($K > 0$) sau defocalizată ($K < 0$) şi că planul traiectoriei în cazul lentilei magnetice suferă o rotaţie în timpul traversării lentilei.

3. **Traiectoriile particulelor în lentilele fără simetrie axială.** Dacă se consideră sistemul rectangular (x, y, z) unde axa z reprezintă direcţia de mişcare a particulei, atunci ecuaţiile de mişcare (1) devin:

$$m_0\frac{d^2x}{dt^2} = -e\frac{\partial\Omega}{\partial x}, \qquad (8)$$

$$m_0\frac{d^2y}{dt^2} = +e\frac{\partial\Omega}{\partial y},$$

sau:

$$\frac{d^2x}{dz^2} + \frac{eG}{p}x = 0, \qquad (9)$$

$$\frac{d^2y}{dz^2} - \frac{eG}{p}y = 0,$$

unde Ω este potenţialul scalar electric sau magnetic, G — gradientul de cîmp în secţiunea transversală şi p — impulsul particulei.

În aproximaţia paraxială pentru potenţial şi gradient avem:

$$\Omega(x, y, z) = \begin{cases} \frac{1}{2}G(x^2 - y^2);\ G \equiv \frac{\partial E_x}{\partial x} = \frac{\partial E_y}{\partial y} = 2\frac{V}{a^2}; & \text{pentru LE} \\ Gxy \quad ;\ G \equiv \frac{\partial B_y}{\partial x} = \frac{\partial B_x}{\partial y} = 2\frac{\mu_0 NI}{a^2}v. & \text{pentru LM} \end{cases}$$

Rezultă că lentila cuadrupolară magnetică este echivalentă cu lentila cuadrupolară electrică, dacă gradientul cîmpului în lentila electrostatică este legat de G_m prin relaţia $G_e = vG_m$.

4. **Mişcarea electronilor în betatron.** În betatronul cu focalizare slabă ecuaţiile de mişcare sînt :

$$m\ddot{r} = -e\frac{\partial V_m}{\partial r},$$

$$m\ddot{z} = -e\frac{\partial V_m}{\partial z},$$

$$m\dot{\theta} = \frac{e}{rc}\left(\frac{rB_z}{2} + \frac{C}{r}\right) \tag{10}$$

unde V_m este definit prin relaţia (4) şi verifică ecuaţia [4]

$$\frac{\partial^2 V_m}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial V_m}{\partial r} + \frac{\partial^2 V_m}{\partial z^2} - \frac{1}{2V_m}\left[\left(\frac{\partial V_m}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial V_m}{\partial z}\right)^2\right] - \frac{2V_m}{r^2} = 0.$$

Dacă considerăm că particula are o abatere spaţială x şi y faţă de orbita de echilibru, atunci ecuaţiile (10) devin [3] :

$$\frac{d^2x}{dz^2} + \frac{1-n}{R^2}x = 0,$$

$$\frac{d^2y}{dz^2} + \frac{n}{R^2}y = 0, \tag{11}$$

unde n este indicele de cîmp magnetic şi R este raza orbitei de echilibru. În cazul betatronului cu focalizare slabă, ecuaţiile (11) reprezintă o focalizare pe ambele direcţii. La betatronul cu focalizare puternică, deoarece $|n| > 1$, din ecuaţiile (11) rezultă că avem focalizare pe o direcţie, defocalizare pe cealaltă direcţie, şi invers.

5. **Matricea caracteristică lentilelor.** Ecuaţiile (7—8) şi (12) se pot pune sub forma :

$$\ddot{y}(z) + Ky(z) = 0, \; K \lesseqgtr 0. \tag{12}$$

Această ecuaţie exprimă faptul că lentilele, electrică şi magnetică, sînt focalizante, iar lentilele fără simetrie axială sînt focalizante pe o direcţie şi defocalizante pe cealaltă direcţie.

Dacă considerăm coordonata y şi abaterea unghiulară $\dot{y}$, atunci între valorile acestora la intrarea şi ieşirea din lentilă există relaţia matriceală :

$$\begin{pmatrix} y \\ \dot{y} \end{pmatrix}_B = (\mathrm{M}) \begin{pmatrix} y \\ \dot{y} \end{pmatrix}_A \tag{13}$$

unde (M) este matricea care caracterizează spaţiul de focalizare sau defocalizare al lentilei. În acest spaţiu, particula nu se accelerează. Relaţia (13) poate fi interpretată ca o transformare liniară a elipsei din planul fazelor A, într-o altă elipsă în planul fazelor B. Raportul între aria noii

elipse şi cea a vechii elipse este egal cu determinantul matricei M. Deoarece determinantul matricei M este o mărime constantă, rezultă că aria elipsei în planul fazelor este invariantă. În cazul cînd avem un sistem de lentile, matricea caracteristică sistemului este egală cu produsul matricelor caracteristice fiecărei lentile. Particula care iese din sistem este focalizată dacă urma matricei de transfer, în modul, a sistemului, este mai mică decît unitatea. Elementele cardinale ale lentilei sînt determinate de elementele matricei de transfer.

6. **Echivalenţa între betatron şi lentila magnetică.** Din identitatea formală a ecuaţiilor (10) şi (1) rezultă că betatronul poate fi privit ca o lentilă magnetică cu miezul de fier ales aşa fel, încît spirala să rămînă în acelaşi plan, adică traiectoria să fie circulară.

Rezultă că betatronul în ansamblu este echivalent cu o lentilă magnetică cu simetrie axială, al cărui cîmp în ax, coincide cu inducţia medie la raza orbitei de echilibru, $B(0, z) = B_z = 2\,B_{r_0}$, iar întrefierul betatronului joacă rolul unei lentile cuadrupolare magnetice circulare care în cazul betatronului cu focalizare slabă, prezintă focalizare pe ambele direcţii, iar în cazul betatronului cu gradient alternat, focalizare pe o direcţie şi defocalizare pe cealaltă direcţie, şi invers.

7. **Concluzii.** Betatronul reprezintă o lentilă magnetică variabilă cu simetrie axială la care, pe lîngă proprietatea de ghidare şi focalizare există şi proprietatea de accelerare, iar întrefierul betatronului reprezintă o lentilă cuadrupolară magnetică variabilă.

Focalizarea particulelor în spaţiile cu cîmp electromagnetic se face fie longitudinal, fie transversal. La focalizarea longitudinală particulele sînt focalizate în ambele direcţii ale planului transversal pe direcţia de mişcare şi la focalizarea transversală, particulele sînt focalizate pe o direcţie şi defocalizate în cealaltă direcţie — cazul acceleratoarelor cu gradient alternat, sau focalizate pe ambele direcţii — cazul betatronului.

BIBLIOGRAFIE

1. *V. M. Kelman, S. Ia. Iavor*: Elektronnaia Optica, Akad. Nauk S.S.S.R., Moskva, 1963.
2. *P. A. Slurrock*: Static and Dinamic Electron Optics, Cambridge, 1955.
3. *I. E. Teodorescu*: Acceleratoare de particule încărcate, Edit. Acad. R.S.R., Bucureşti, 1967.
4. *B. N. Rodimov*: Izvestia Tomsk, Polit. Inst. 87, 1, 1957.

UN NOU TIP DE CAUCIUC, COPOLIMERUL ETILENEI CU PROPILENA

Asist. univ. *CREŢU STELIANA*

Primul copolimer etilen-propilenic, la presiune joasă a fost obţinut de către prof. G. Natta, la Milano, în 1967.

Această descoperire a permis dezvoltarea unei noi clase de elastomeri plecînd de la monomeri simpli ce se pot produce în mare cantitate şi la un preţ moderat. Aceşti elastomeri conservă aproape complet flexibilitatea lanţului polietilenic, fără posibilitatea de a cristaliza, pot fi

utilizaţi la temperaturi scăzute, au bună rezistenţă la oxigen, ozon şi agenţii atmosferici. Ei sînt dotaţi cu proprietăţi dinamice mai bune decît ale elastomerilor deja cunoscuţi. Au rezistenţă termică şi electrică bună, iar proprietăţile vulcanizatelor obţinute din ei sînt asemănătoare cu acelea ale cauciucului natural avînd o greutate specifică redusă şi rezistenţă la îmbătrînire.

G. Natta [1] a arătat că elastomerul etilen-propilenic (E. P.) este un copolimer şi nu un amestec de homopolimeri ai etilenei şi propilenei, care după cum se ştie se obţin după reacţiile :

$$nCH_2 = CH_2 \longrightarrow [\ldots -CH_2-CH_2-\ldots]_n \text{ polietilenă}$$

$$nCH_2 = CH-CH_3 \longrightarrow [\ldots -CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\ldots]_n \text{ polipropilenă}$$

Procesul de copolimerizare al etilenei cu propilena se presupune că decurge după următoarea reacţie :

$$CH_2 = CH_2 + CH_2 = CH-CH_3 + CH_2 = CH_2 + \ldots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \ldots CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_2-\ldots,$$

La concluzia de mai sus s-a ajuns după ce s-au efectuat extracţii cu solvenţi (acetonă, eter, hexan, heptan), analize spectrografice în infraroşu şi prin difracţie de raze X. (Fig 1). Datele experimentale obţinute sînt date în tabela 1.

Tabela nr. 1

Extracţia polietilenei, polipropilenei şi a cîtorva copolimeri etilen-propilenici preparaţi în aceleaşi condiţii experimentale *)

Produs	Extracţie cu :						
	Acetonă	eter		hexan		heptan	
		solubil %	cristalizat %	solubil %	cristalizat %	solubil %	cristalizat %
1. Polietenă	0	0	—	0	—	0	—
2. Polipropilenă	0,61	63,87	0	14,95	35	11,05	1;2
3. Copolimer (35 % mol C_2H_4)	1,00	81,50	0	14,29	0	13,21	3,9
4. Copolimer (49 % mol C_2H_4)	0,60	70,30	0	25,10	0	2,0	5,05
5. Copolimer (62 % mol C_2H_4)	0,20	28,50	0	59,00	0	12,20	6,20

*) Catalizator $Al(C_6H_{13})_3 + VOCl_3$; Al/V = 3 ;
T = 25°C ; 1′ ; 1 atm. ; 400 cm³ heptan

După cum se remarcă, spectrul în infraroşu, care apare în regiunea situată între 13 şi 13, 8 μ, arată diferenţa dintre benzile caracteristice polietilenei şi cele ale copolimerului etilen-propilenic, care sînt date în prezenţa grupelor metilenice de lungimi diferite (Fig. 2).

Se ştie că polietilena liniară prezintă o mare tendinţă pentru cristalizare, ceea ce atrage după sine o sporire a forţelor de coeziune. Această tendinţă se poate anula dacă la unităţile monomerice simetrice, se introduc iregularităţi ale lungimii lanţului. Un astfel de rezultat se poate aştepta

la sinteza copolimerului etilen-propilenic, ale cărui macromolecule pot fi considerate ca derivate dintr-un lanţ polietilenic în care o parte a atomilor de hidrogen sînt statistic amplasaţi între grupe alchil.

Copolimerul etilen-propilenic, poate fi sintetizat într-o gamă destul de mare, trecînd de la un produs moale la un produs semirigid.

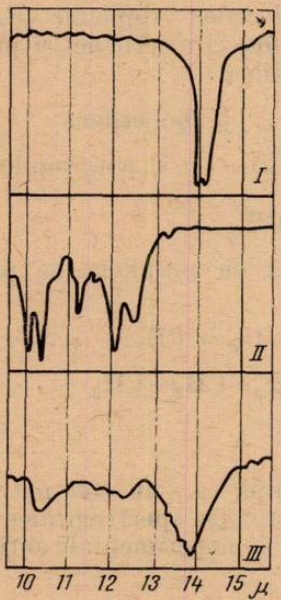


Fig. 1. Difracţia de raze X a polietilenei stereobloc parţial cristalizată, extrasă cu heptan la cald (I); fracţia copolimerului etilen-propilenic cu 70% mol. etilenă extrasă cu heptan la cald (II); fracţie polietilenică liniară (III).

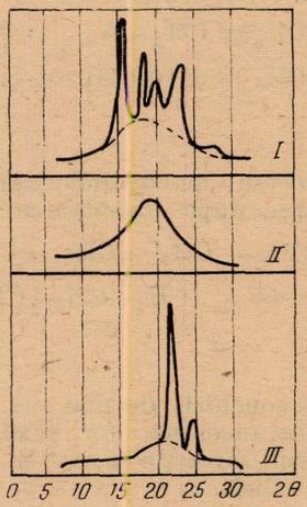


Fig. 2. Spectru în infraroşu între 9 şi 15 μ a polietilenei liniare (I); fracţie de polipropilenă insolubilă prin extracţie în hexan la cald, dar solubilă în heptan la cald (II); fracţie corespunzătoare unui copolimer cu un conţinut de 75% mol. etilenă preparată cu un catalizator $VOCl_3 + V(C_6H_{13})_3$ (III).

1. Proprietăţile copolimerului etilen-propilenic.

Copolimerul etilen-propilenic, este un elastomer cu greutate specifică scăzută (0,86—0,87), solubil în hidrocarburi alifatice, aromatice şi clorurate, insolubil în metanol, butanol şi cetone.

Proprietăţile termice ale copolimerului sînt satisfăcătoare şi comparabile cu ale celorlalte cauciucuri.

Temperatura de fragilitate *) este de —95°C, mult scăzută faţă de cea a cauciucului natural şi a cauciucurilor sintetice curente [28]. Are proprietăţi elastice excelente şi poate egala cele mai bune materiale izolante.

Se consideră că elastomerul etilen-propilenic prin vulcanizare, obţine o excelentă rezistenţă la îmbătrînire, la acţiunea ozonului, la efectele ionizante. El poate fi considerat ca un bun material pentru cabluri.

*) Temperatura de fragilitate-temperatura minimă la care elastometrul îşi pierde proprietăţile elastice devenind fragil.

Permeabilitatea la gaze este comparabilă cu a cauciucului natural, deci mult mai bună decît a cauciucului butilic care este unul dintre elastomerii cu cea mai mică permeabilitate la gaze.

Proprietăţile vîscoelastice ale copolimerului etilen-propilenic, depind de compoziţia chimică a copolimerului, de distribuţia medie a unităţilor monomerice, de greutatea moleculară medie şi de distribuţia acesteia.

Compoziţia chimică a copolimerului afectează în principal proprietăţile dinamice ale elastomerului.

Copolimerul etilen-propilenic are excelente proprietăţi dinamice în raport cu elastomerii deja cunoscuţi. El are valorile elasticităţii de revenire şi a temperaturii minime de revenire **) foarte apropiate de ale cauciucului natural.

Flexibilitatea lanţului macromolecular depinde esenţial de numărul secvenţelor grupărilor metilenice, de creşterea conţinutului în etilenă în limitele permise, evitînd componenţa cristalină.

Prin creşterea numărului grupărilor metilenice creşte flexibilitatea lanţului. Creşterea conţinutului în etilenă ameliorează elasticitatea de revenire. Dacă însă conţinutul în etilenă depăşeşte 75%, copolimerul prezintă o cristalinitate parţială şi fracţiuni insolubile în heptan; el pierde proprietăţile sale elastomerice.

În general distribuţia medie a unităţilor monomerice este o repartiţie statistică a unităţilor monomerice şi nu o combinare a două grupări etilenice pentru o grupare propilenică. Regularitatea sau iregularitatea acestei distribuţii monomerice nu afectează însă, deloc majoritatea proprietăţilor vîscoelastice a copolimerului cu condiţia ca acesta să nu conţină fracţii apreciabile cu un conţinut ridicat în etilenă.

Formarea produşilor amorfi este favorizată de secvenţe monomerice scurte [1].

Copolimerul cu un conţinut mai mare de 20% propilenă este amorf.

Un copolimer neliniar ce conţine o fracţie cristalină are întotdeauna influenţă negativă asupra proprietăţilor mecanice ale produsului vulcanizat (rezistenţa la tracţiune, modulul de alungire, deformaţia permanentă după întindere) [2]. Sporirea gradului de cristalinitate a copolimerului face să crească pierderea histerezisului. Orientarea lanţului la întindere şi reîntoarcerea în starea dezordonată iniţială a unui copolimer cu o mare cristalinitate este foarte lentă şi incompletă, în raport cu un produs complet amorf. Cristalinitatea aduce în copolimer contracţii suplimentare faţă de cele create prin punţi în timpul vulcanizării şi reduce lungimea secvenţelor amorfe. Prin aceasta copolimerul îşi pierde proprietăţile sale de cauciuc.

Greutatea moleculară a copolimerului etilen-propilenic, poate fi modificată într-o gamă largă folosindu-se agenţii de reglare a lanţurilor. Greutăţile moleculare mari, dau vulcanizate cu proprietăţi mecanice şi dinamice bune, dar prelucrarea este îngreunată. Greutăţile moleculare joase favorizează prelucrarea dar dau vulcanizate cu proprietăţi mediocre.

**) Elasticitatea de revenire este capacitatea de a înmagazina şi de a restitui energie într-un interval scurt de timp şi constituie una dintre proprietăţile foarte interesante din punct de vedere practic ale elastomerilor. Cînd temperatura scade, elasticitatea de revenire se diminuează pînă la o valoare foarte joasă. Acest fapt este esenţial legat de diminuarea flexibilităţii lanţului macromoleculelor care restituie foarte lent energia primită în timpul şocului. Sub o anumită temperatură, rigiditatea lanţului macromolecular este atît de mare încît fenomenul viscoelastic dispare şi restituirea energiei devine aproape nulă. Această temperatură este denumită temperatura minimă de revenire.

Deci, este preferabil să se sintetizeze un copolimer cu o greutate moleculară nu prea ridicată şi o distribuţie limitată a greutăţii moleculare (fig. 3).

Prin introducerea unor compuşi vîscoşi în lanţul elastomeric al vulcanizatului se obţine un copolimer cu o distribuţie îngustă a greutăţii moleculare, care se poate prelucra uşor şi care formează pe valţurile de amestecare o bandă excelentă care se pretează bine la înfăşurare. Acest copolimer permite încorporarea rapidă a negrului de fum, permite o disper-

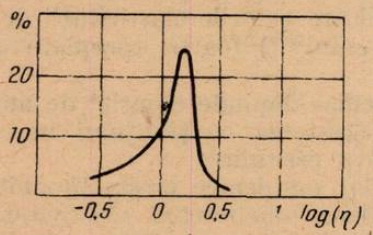


Fig. 3 Distribuţia greutăţii moleculare a copolimerului etilen-propilenic. Viscozitatea intrinsecă în toluen la 30°C.

sare omogenă a ingredientelor şi în mod egal o adezivitate suficientă pentru fabricarea diverselor articole şi compoziţii.

Copolimerul etilen-propilenic poate fi clorurat sau bromurat [3]. O mică cantitate de clor (—10%) exercită o influenţă mare asupra proprietăţilor dinamice a copolimerului. Prin bromurarea copolimerului etilen-propilenic se poate obţine un excelent cauciuc sintetic.

2. Procedee de fabricaţie.

Copolimerizarea etilenei cu propilena se poate face în instalaţii cu funcţionare discontinuă sau continuă, în fază gazoasă, lichidă sau în soluţie.

Procesul se desfăşoară în reactoare din material inoxidabil, prevăzute cu agitator mecanic, termometru, manometru, intrare pentru olefine şi complexul catalitic şi ieşire pentru gazele nereacţionate.

Presiunea şi temperatura se menţin constante pe tot parcursul copolimerizării.

Procesul continu [33, 34] care se desfăşoară la temperatura de 39°C şi presiune de 5 atm., prezintă cel mai mult interes din punct de vedere practic.

3. Influenţa condiţiilor de lucru asupra procesului de copolimerizare.

1) *Sistemele catalitice.* Complecşii catalitici pentru copolimerizarea etilenei cu propilena sînt compuşi organometalici ai metalelor din grupele I şi III, în special compuşi cu Al şi compuşi halogenaţi sau organici ai metalelor de tranziţie ai grupelor IV şi VI (Ti, V).

Sistemele catalitice pot fi insolubile în hidrocarburi şi solubile în hidrocarburi.

a) — Sistemele catalitice insolubile în hidrocarburi [4,5] sînt formate din catalizatori preparaţi dintr-un compus halogenat de Ti sau V şi un compus organometalic de Al, mono sau dihalogenat.

b) — Sistemele catalitice solubile în hidrocarburi se pot prepara din compuşii lichizi ai V, sau din compuşi cristalini ai acestuia.

— Compuşii lichizi ai V au formula generală VX_4—VOX_3 (X fiind halogen) + compus organoaluminic, spre exemplu : VCl_4—Al (izo—$C_4H_9)_3$; VCl_4 + Al $(C_2H_5)_2Cl$; VCl_4 + $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$; $VOCl_3$ + Al $(C_2H_5)_3Cl$. [9,10]

Natta şi Mazzanti, au folosit sistemele $VCl_4 + Al(C_6H_{13})_3$ şi $VOCl_3 + Al(C_6H_{13})_3$ [17,18]. Aceste sisteme nu sînt omogene decît dacă sînt preparate în prezenţa olefinelor. Pentru a obţine maximum de activitate şi o greutate moleculară corespunzătoare, este preferabil ca raportul Al/V să fie ridicat, de ordinul 10—15.

— Sistemele catalitice cu V cristalin sînt formate din compuşi ai V cu o parte din valenţe saturate cu radicali organici (grupări alcoxi, etc.). Au formula generală $VOY_{3-n}X_n$ sau $VY_{3-n}X_n$, (în care Y — radicalul organic, iar X halogenul) şi intră în combinaţie cu compuşii organometalici ai Al, mono şi dihalogenaţi. Un sistem echimolecular ai acestora formează complexul catalitic pentru copolimerizare.

Activitatea acestor catalizatori descreşte foarte repede la temperatura de 25° şi dispare aproape total în cîteva minute, din care cauză este necesar să se lucreze la temperaturi scăzute, sub 0°C. Pentru a obţine o cantitate mare de copolimer pe unitatea de greutate de catalizator utilizat, trebuie efectuată de fiecare dată prepararea catalizatorului, iar copolimerizarea să aibă loc la temperatura de cca. —20°C.

Avantajul sistemelor catalitice omogene rezultă nu numai din proprietăţile bune ale copolimerului obţinut, dar şi din utilizarea unei concentraţii foarte slabe (10^{-4} moli/l), în uşurinţa de manipulare şi în eliminarea foarte uşoară din cooplimer. Acestea constituie avantaje remarcabile faţă de sistemele catalitice heterogene.

În concluzie: sistemele catalitice preparate din compuşii V şi un compus organometalic (gr. II, III), dau copolimeri amorfi liniari, cu greutăţi moleculare mari. G. Natta a preferat utilizarea sistemului $VCl_4 + Al(C_6H_{13})_3$ în loc de $TiCl_4$ cu $VOCl_3$, deoarece primul dă naştere la copolimeri complet amorfi, cu o distribuţie statistică a unităţii monomerice mai omogenă. El a observat că sistemele catalitice cele mai adecvate sînt cele mai dispersate (fie sub formă dispersată amorfă şi coloidală, fie complet dizolvată). Aceşti catalizatori sînt preparaţi din compuşi ai V, care în general sînt solubili în hidrocarburi. $VOCl_3$ şi $TiCl_4$ au tendinţa de a favoriza formarea copolimerilor cu proprietăţi inferioare şi foarte bogate în homopolimer.

Sistemele catalitice preparate din $TiCl_3$ şi $TiCl_4$ dau polimeri şi copolimeri mai puţin omogeni şi sînt specifice pentru prepararea polimerilor stereoregulaţi ai α-olefinelor şi a polimerizării în bloc. Sistemele catalitice preparate din VCl_4 convin mai mult pentru prepararea copolimerilor omogeni. În cazul folosirii unui compus al V, ce nu conţine halogeni, a fost necesar să se ia un compus halogenat de alchil aluminiu pentru obţinerea unui sistem catalitic activ.

2) *Reactivitatea monomerilor.* S-a observat (G. Natta) că raportul reactivităţii este practic constant într-o largă gamă de temperaturi. [10].

Reactivitatea relativă a etenei descreşte cu valenţa metalului de tranziţie.

Pentru sistemul catalitic pe bază de $TiCl_4$ raportul reactivităţii între etilenă şi propilenă descreşte trecînd de la $Al(C_6H_{13})_3 \rightarrow Al(C_2H_5)_3$ şi $Al(C_2H_5)_2Cl$.

3) *Raportul molar al monomerilor în amestecul gazos.* Compoziţia amestecului gazos ($C_2H_4 : C_3H_6 = 1 : 3{,}45$) influenţează foarte mult asupra compoziţiei copolimerului. Viteza de copolimerizare şi vîscozitatea intrinsecă sporeşte cînd conţinutul în etilenă creşte în amestecul gazos. [11].

4) *Durata de polimerizare.* Compoziţia copolimerului nu variază deloc cu durata de polimerizare, dacă raportul concentraţiilor monomerilor este constant în timpul reacţiei. [9].

Deoarece, în general, activitatea catalizatorului descreşte cu timpul de polimerizare, viteza de polimerizare se diminuează în timp. Pentru menţinerea aceleiaşi activităţi a catalizatorului, acesta se păstrează un timp la o temperatură mai ridicată decît cea de utilizare. Spre ex., în cazul sistemului $Al(C_6H_{13})_3 + VCl_4$, dacă acesta este menţinut 30' la 60°C, poate fi utilizat pentru o copolimerizare la 25°C, activitatea catalizatorului rămînînd constantă pe toată durata de polimerizare.

5) *Temperatura.* Variaţia temperaturii de copolimerizare influenţează asupra vîscozităţii intrinseci a copolimerului, în sensul că aceasta creşte cu scăderea temperaturii de polimerizare. Acest fenomen poate fi atribuit unuia dintre procesele de rupere sau de transfer al lanţului în creştere. [9].

6) *Greutatea moleculară.* Reglarea greutăţii moleculare se face utilizînd diferiţi agenţi ce afectează propagarea lanţului, ca alchilii de zinc [13] şi hidrogenul [12]. Reglarea greutăţii moleculare poate fi considerată ca un proces de schimb al alchilului între dialchil-Zn şi complexul catalitic de la care plecînd progresează lanţul copolimerului P.

$$(Cat)\,P + ZnR_2 \longrightarrow (Cat)\,R + ZnRP$$

Folosind H_2, procesul de rupere al lanţului poate fi considerat ca o hidrogenare a complexului catalitic.

$$(Cat)\,P + H_2 \longrightarrow (Cat)\,H + PH$$

Utilizarea agenţilor de reglare permite obţinerea directă a copolimerului cu o distribuţie limitată a greutăţii moleculare şi o greutate moleculară medie, fără riscul unei degradări termice a copolimerului.

Prelucrarea unui astfel de copolimer este uşoară, prin amestecare pe valţuri sau la maşina de extrudere. Întotdeauna se obţine un produs suplu şi omogen, iar după vulcanizare produsele obţinute prezintă proprietăţi bune, mecanice şi termice. [14].

4. Vulcanizarea copolimerului etilen propilenic.

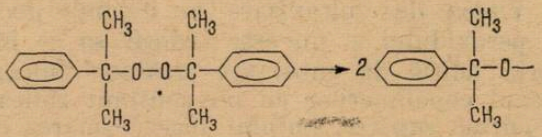
Copolimerul etilen prolipenic este un polimer hidrocarbonat saturat, ce nu prezintă nici o funcţiune liniară reactivă. Pentru a remedia acest inconvenient, se pot aplica următoarele metode :

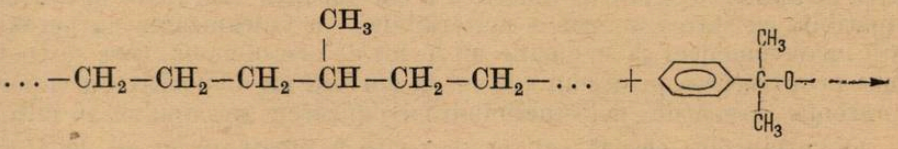
1) Substituirea în vulcanizarea cu sulf, printr-o metodă moderată de reticulare care să nu necesite prezenţa nesaturării în lanţ.

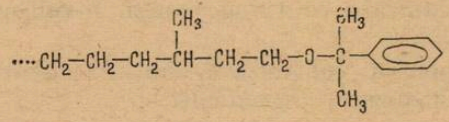
2) Prin aplicarea unei nesaturări a lanţului care să permită în continuare o vulcanizare clasică.

Deci, deşi copolimerul nu conţine duble legături ca alte cauciucuri sintetice totuşi se poate vulcaniza [15]. Vulcanizarea se poate face cu diferiţi agenţi de vulcanizare ca sulf, peroxizi (peroxid de dicumil, peroxid de benzoil, peracetat de terţ butil, peroxid de ţert butil, etc.) în prezenţa diverşilor acceleratori de vulcanizare. În general sul uflse asociază cu peroxizii organici. Aceştia intervin la formarea radicalilor iniţiatori. Astfel radicalul alcoxi provenit din descompunerea peroxidului organic

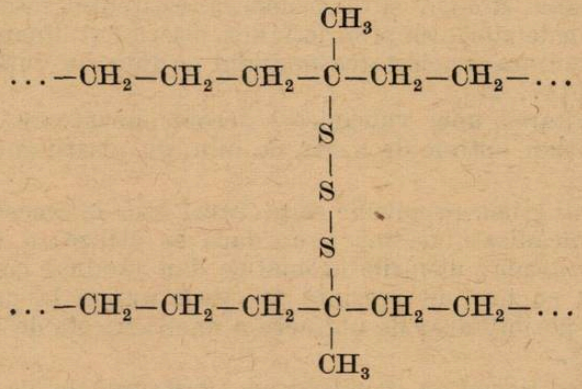
reacţionează asupra lanţului copolimerului şi formează un radical polimeric.







Radicalul polimeric reacţionează cu sulful elementar, pentru a forma un radical persulfenil pe polimer, provenit dintr-o reacţie de ruptură şi se obţine o polisulfură inferioară şi radicali persulfenil. Sulful facilitează utilizarea acestor radicali pentru formarea de punţi polisulfurice între lanţurile macromoleculare [16]:



Creşterea concentraţiei în sulf pînă la 0,2%S, conduce la înmulţirea punţilor. Peste această limită, creşterea concentraţiei în sulf conduce la scăderea apreciabilă a punţilor. Studiindu-se relaţia dintre sulful total şi sulful legat [17] la diferite conţinuturi în peroxid de dicumil, s-a constatat că trebuiesc 3 atomi de sulf pentru 1 mol peroxid, ceea ce indică existenţa în medie a funcţiilor trisulfurice.

În timpul vulcanizării pot avea loc şi reacţii secundare care să micşoreze gradul de ramificaţie aşteptat teoretic, de asemenea pot avea loc reacţii de scindare a lanţului [17, 18].

Peroxidul de dicumil singur sau asociat cu sulful sau alţi coagenţi furnizează vulcanizate de cea mai bună calitate. El nu necesită deloc

adaos de aditivi pentru a modifica vulcanizarea, radicalii liberi formîndu-se cu o viteză determinată. Peroxidul de dicumil este ineficace la temperaturi inferioare celei de 145° şi nu dă de loc rezultate bune în prezenţa aerului [17, 19]. Viteza de vulcanizare nu depinde decît de viteza de descompunere a peroxidului şi nu este indicat să se intervină asupra acestei viteze prin adiţie de substanţe străine. Vulcanizarea decurge nefavorabil în cazul copolimerilor cu un conţinut ridicat în propilenă, cînd are loc mai curînd ruperea lanţului decît formarea punţilor. Vulcanizarea se aplică bine la copolimeri cu o concentraţie mai mare în etilenă, compatibilă cu starea amorfă a materialului. În vulcanizarea cu peroxid există inconvenientul că se emană un miros de acetofenonă, care se poate reduce prin trecerea printr-un cuptor cu aer sau un dispozitiv cu vapori. În prezenţa coagenţilor polifuncţionali vulcanizatele aproape nu au miros.

O vulcanizare clasică sub presă poate fi efectuată în 45′ la 155°; în condiţiile de vulcanizare continuă pentru învelişurile cablurilor sînt suficiente 60″, la 200°.

Amestecurile pentru vulcanizare conţin: agentul de vulcanizare, acceleratorul de vulcanizare, ingredienţi.

Acceleratorii de vulcanizare [22] permit o dimunuare a temperaturii de vulcanizare necesară pentru obţinerea unei anumite rezistenţe la tracţiune. Acceleratorii activi sînt: săruri organice de fier (stearat, naftenaţi, etc.), clorura ferică şi feroasă, clorura de aluminiu. Acceleratorii mai puţin activi sînt halogenuri ai etanului, zinc, calciu, bariu, săruri de aluminiu, plumb, magneziu, etc.

Ca ingredient se utilizează negrul de fum [23] care măreşte duritatea Defo şi viscozitatea Monney şi de asemenea rezistenţa; însă aceste ameliorări se fac în detrimentul proprietăţilor, elastice şi dinamice. Mărimea particolelor, structura şi aciditatea negrului de fum au influenţă asupra produsului final [17, 21].

Pentru evitarea unei vulcanizări necorespunzătoare este necesară alegerea cantităţilor optime de negru de fum, de plastifianţi, de antioxidanţi etc.

Copolimerul etilen propilenic se pretează uşor la amestecuri cu ulei. Proprietăţile vulcanizatului sînt bune dacă se utilizează uleiuri de tip naftenic sau parafinic; uleiurile aromatice dau produse cu calităţi inferioare. Sarjarea cu ulei nu prezintă avantaje numai la prelucrare, dar dă în mod egal posibilitatea de obţinere a unor articole de bună calitate, la preţ moderat.

Copolimerii etilenei cu propilena au proprietăţi de elastomeri corespunzătoare, iar vulcanizatele obţinute din ei au proprietăţi asemănătoare cu cele obţinute din cauciucul natural. Se folosesc la fabricarea anvelopelor auto, comparabile în exploatare cu acelea confecţionate din cauciuc natural, ca material izolator cu calităţi excelente, etc.

Greutatea specifică scăzută a copolimerului reprezintă un avantaj economic deoarece reduce preţul produsului final pentru un volum dat.

Datorită proprietăţilor foarte bune pe care le manifestă aceşti elastomeri cît şi faptului că materia primă necesară fabricării lor poate fi furnizată de industria petrochimică, în cantităţi mari şi la un preţ convenabil, iar procesul tehnologic nu prezintă dificultăţi deosebite, aceşti copolimeri au o mare perspectivă de dezvoltare.

BIBLIOGRAFIE

1. *N. Natta G., Mazzanti G., Valvossori A., Sartori G., Moreo D.*; Chim. e Industr. Milano 1960, 45, 125—32.
2. *Leonard E., Loeb W. E., Mason I. V.*; *Stenotra I. A.*; J. Polim. Sci, 1961, 5, 157.
3. *Cresppi G., Bruzzone M., Prepints A.*; J. Petrol Chem. sept. 1961. 6.4.105.
4. *Natta G., Valvossori A., Mazzanti G., Sartori G.*; Chim. e Industr. Milano 1958, 40, 896—906.
5. *Natta G., Mazzanti G., Valvossori A., Sartori G.*; Chem. e Industr. Milano 1958, 40, 717—724.
6. *Mazzanti G., Valvossori A., Pojaro G.*; Chem. e Industr. Milano 1957. 39. 825—31.
7. *Natta G. Mazzanti G. Volvossori A., Pojaro G.*; Chem. e industr. Milano 1957, 39, 733—43.
8. *Mazzanti G., Valvossori A., Pojaro G.*; Chem. e industr. Milano 1957, 39. 743—81.
9. *Natta G., Mazzanti G., Sartori A., Barbagallo A.*; J. Polim. Sci. 1961, 51. 429—54.
10. *Natta G., Mazzanti G., Valvossori A., Furnout D.*; Industr. Polyme. Sci., 1961, 51, 411—27.
11. *Natta G., Grespi G., Valvossori A., Sartori G.*; Rubb. Chem. Tech. Rubb. Rev. 1963, 36, 1583.
12. *Natta G., Mazzanti G., Longi P., Bernardini E.*; Chem. e Industr. Milano 1959, 41, 5—19.
13. *Natta G., Pasquon G., Grifere L.*; Chem. e Industr. Milano 1961, 43, 871.
14. *Natta G., Crespi G*; J. Polim. Sci., 1962, 61, 83.
15. *Natta G., Crespi G., Digiulio E., Balini G. Bruzzone M.*; Rubb. Plast. age. 1963, 42, 1, 53.
16. *Wei P. E., Rehner Jr., Prepints*, Dir. Pet. Chem. Amer. Chem. Soc. sept. 1961, 6, 4, A. 95—1104.
17. *Amberg L. O., Robinson A. Z.*; Rubb. Plast. age. 1961, 42, 7, 875.
18. *Robinson S. B., Zairni K. G.*, Rubb. Plast. age. oct. 1962, 10, 43, 1117.
19. *Stement M. D.*, Koutschuk u Gummi; 1961. 14, W.T. 146, W T 159.
20. *Reikhi V. N., Salnis K. Y., Somoletova V. V., Inova L. S., Mihailova S. A.*; Kauchuk i Rezina. 1961, 20, 6, 1—5.
21. *Eby L. T., Fusco I. V.*; Rubb. age. N.Y. 1962, 91, 949—54.
22. *Wei P. E., Rehner Jr.*; Rubb. Chem. Tech. CS oct. nov. 1962 XXXV 41091.
23. *Stemmer H. D.*, Kautschuk u Gummi 1962, 15, W T. 270, W T 275.
24. *Marconi W. Cesea S, Sella G*; Chim. e Industr. Milano 1964, 46, 1131—42.
25. *Marconi W. Cesea S, Sella G*; Chim. e Industr. Milano 1964, 46, 1287—96.
26. *Kelli K. I., Garner H. K., Hoxo H. T., Biuchamm W. R.*; Industr. Engn. Chem. Proc. Res. Develop. 1962, 210—216.
27. *Natta G., Mazzanti G., Longi P.*; Chem. e industr. Milano 1958, 40, 183—188.
28. *Roche L. D.*; Rubb. age (N). 1963, 6, 93. 921—8.
29. *Cunningham R. E.*; J. Polim. Sci. 1963 A 3. 3157.
30. *Cunningham R. E.*; J. Polim. Sci. 1963, A 1.4. 1203.
31. *Stepiheev A. A., Dereviţkara V. A.*; Chimia compuşilor macromoleculari, Bucureşti Editura Tehnică 1962, 261.
32. *Seidov N. M., Abesov A. I.*, Azerb. Khim z.b. 1965 (6) 54—9 (C.A. 64 1966 nr. 13 19437. 8).
33. *Jackson S., Bays and Charles*, Scott N.S. 3243, 405 (cl 260—41) March 29.1966. Appl. Dec. 2. 1964 (C.A. 64.n.13 1966 19951.)

DESPRE SPECTRUL DE ROTAŢIE PURĂ ŞI RAMAN A MOLECULELOR BIATOMICE HOMEONUCLEARE

ILIESCU TRAIAN, I.M.F., Cluj

În spectroscopia atomică, fiecărei configuraţii electronice îi corespunde o anumită energie — un anumit nivel energetic. De exemplu, în cazul celui mai simplu atom, cel de H, electronul se poate găsi în stările 1 s....ns, 2 p....np, 3 d....nd. etc., fiecărei stări corespunzîndu-i un nivel energetic bine determinat. Prin tranziţiile dintre aceste nivele se obţin liniile spectrale caracteristice pentru elementul respectiv — în cazul H, binecunoscutele serii de linii: Lyman, Balmer, Paschen, Brakett, Pfund.

Multitudinea de posibilităţi de tranziţie dintre nivele energetice este limitată de aşa numitele reguli de selecţie, care simplifică foarte mult spectrul respectiv, şi care se reduc la anumite posibilităţi de variaţie a numerelor cuantice care caracterizează nivelele energetice (aceasta rezultă din condiţia ca momentul de dipol al tranziţiei să fie diferit de zero) [1] [2]. Deci în cadrul atomului avem de-a face cu tranziţii între nivele energetice electronice — un spectru electronic.

Spectroscopia moleculei este mult mai complicată deoarece pe lîngă nivelele energetice electronice există şi nivele energetice de vibraţie — determinate de cuantificarea energiei de vibraţie a nucleelor atomilor în jurul poziţiei de echilibru — şi nivele de rotaţie — determinate de cuantificarea energiei de rotaţie a moleculei (luată ca un corp rigid) în jurul unor axe care trec prin centrul de greutate al moleculei (axele principale de inerţie). Energia electronică e mai mare şi o variaţie a ei atrage după sine o variaţie atît a energiei de vibraţie cît şi a celei de rotaţie. În acest fel spectrul unei molecule e alcătuit din sisteme de benzi (poziţia sistemului e determinată de tranziţia dintre nivelele electronice), formate din mai multe benzi (poziţia benzilor e determinată de tranziţia dintre nivelele de vibraţie), fiecare bandă fiind formată din mai multe linii (poziţia liniilor e determinată de tranziţia dintre nivelele de rotaţie). Altfel spus, la un nivel electronic corespund mai multe nivele de vibraţie, la fiecare nivel de vibraţie corespund mai multe nivele de rotaţie (pentru dispunerea acestor nivele vezi ([1], [2], [3], [4]).

Desigur că posibilităţile de tranziţie între diferite nivele sînt limitate ca şi în cazul atomului, de regulile de selecţie care se aplică asupra numerelor cuantice ce caracterizează nivelele respective.

În articolul de faţă ne vom opri asupra nivelelor energetice de rotaţie şi a tranziţiilor dintre ele (spectru de rotaţie pură situat în I.R. îndepărtat şi spectrul Raman) pentru moleculele homeonucleare (cu nuclee identice).

Nivelele energetice de rotaţie pentru o moleculă biatomică în general sînt dispuse la distanţe cu atît mai mari unul de altul, cu cît J — numărul cuantic de rotaţie e mai mare (cu cît molecula se roteşte mai repede) după cum se vede în figura 1.

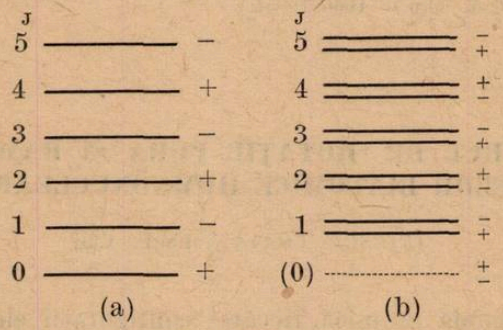


Fig. 1. Dispunerea nivelelor de rotaţie şi proprietăţile lor de simetrie pentru cazul $\Delta = 0$ (a) şi $\Delta = 1$ (b)

În afară de numerele cuantice de rotaţie J, nivelele de rotaţie se mai caracterizează prin proprietatea de a fi pare /+/ sau impare /−/ în raport cu operaţia de inversiune (înlocuirea coordonatelor tuturor

particolelor sistemului x_i, y_i, z_i, prin $-x_i$, $-y_i$, $-z_i$). Proprietatea nivelelor de a fi pare sau impare depinde de comportarea funcției totale de undă a sistemului ψ_0, care în primă aproximație se poate scrie ca un produs dintre funcția de undă electronică ψ_e, funcția de undă de vibrație ψ_v și funcția de undă de rotație ψ_r (în aproximația în care se neglijează interacțiunea dintre cele trei forme de mișcare: electronică, de vibrație și de rotație):

$$\psi_0 = \psi_e \cdot \psi_v \cdot \psi_r \qquad (1)$$

ψ_v și ψ_r fiind funcțiile proprii ale ecuației lui Schrodinger, pentru vibratorul armonic (sau anarmonic) și pentru rotatorul rigid (sau nerigid).

Se constată că funcția de undă de vibrație rămîne neschimbată la efectuarea operației de inversiune deoarece ea depinde numai de mărimea distanței internucleare. Funcția de undă electronică, poate fie să rămînă neschimbată (ψ_{e+}), fie să-și schimbe semnul (ψ_{e-}) la schimbarea tuturor coordonatelor electronilor și nucleelor. Funcția de undă de rotație la fel poate să-și schimbe semnul sau nu, la schimbarea semnelor coordonatelor nucleelor, adică la schimbarea sensului de rotație.

Dacă ψ_e nu-și schimbă semnul la inversiune (ψ_{e+}), atunci se constată că funcția de undă totală își menține semnul sau și-l schimbă întocmai ca și ψ_r, adică pentru J = pari avem ψ_{0+} (nivele de rotație pozitive) și pentru J = impari ψ_{0-} (nivele de rotație negative). Dacă ψ_e își schimbă semnul la inversiune (ψ_{e-}) atunci totul se inversează: avem ψ_{0+} pentru nivele impare și ψ_{0-} pentru nivele pare.

Trebuie făcută precizarea că aceste nivele sînt nedegenerate, ceea ce se obține cînd molecula se află în stare electronică fundamentală ($\Lambda = 0$, stare Σ, Λ = proiecția momentului cinetic total pe axa moleculei) ([3] p. 137).

În cazul cînd molecula se află în stări electronice excitate ($\Lambda \neq 0$, Π, Δ), întrucît energia este aceeași pentru cele două sensuri de rotație a electronilor în jurul nucleelor, rezultă că fiecare nivel este dublu degenerat (dedublare Λ), degenerarea înlăturîndu-se numai cînd se ia în considerare interacțiunea dintre mișcarea electronică și cea de rotație. Pentru fiecare valoare a lui J avem un nivel (+) și unul (−). După cum se vede în fig. 1, succesiunea de nivele 1_+, 2_-, 3_+, 4_-, 5_+, precum și 1_-, 2_+, 3_-, 4_+, 5_-, formează o serie de nivele a căror dispunere e asemănătoare cazului (a) cînd nu există degenerare.

Spectrul de rotație pură se obține prin tranzițiile dintre aceste nivele, regula de selecție fiind $\Delta J = \pm 1$, sau ținînd cont de paritatea nivelelor $+ \to -$; $- \to +$; $+ \not\to +$; $- \not\to -$ (aceste reguli au fost considerate pentru starea fundamentală a moleculei $\Lambda = 0$, stare Σ).

Pentru moleculele biatomice homeonucleare, la schimbarea coordonatelor nucleelor unele cu altele, funcția de undă totală, fie că rămîne neschimbată, fie că-și schimbă semnul; ceea ce corespunde la stări simetrice și antisimetrice. Dacă starea electronică în care se află molecula este pară (adică funcția de undă electronică ψ_e rămîne neschimbată la reflexia într-un plan ce trece prin axa moleculei, ex. Σ_g) nivelele de rotație pozitive sînt simetrice iar cele negative antisimetrice. Dacă starea electronică a moleculei este impară (Σ_u), totul este invers: nivelele de rotație pozitive sînt antisimetrice iar cele negative simetrice, după cum se poate vedea din fig. 2.

În spectrul moleculei biatomice homeonucleare (în cazul cînd spinul nuclear $I = 0$, sau cînd e diferit de zero, dar se neglijează interacţiunea cu restul moleculei) se consideră regula de selecţie antisimetric $\leftarrow|\rightarrow$ simetric (interzicerea combinării nivelelor simetrice cu cele antisimetrice), care se obţine pentru radiaţia de dipol din condiţia ca momentul de dipol

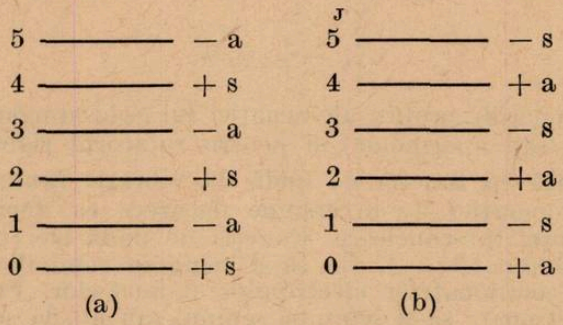


Fig. 2. Proprietăţile de simetrie ale nivelelor de rotaţie cu $\Delta = 0$.

al tranziţiei $\int \psi_n^* M_x \psi_m \, d\tau$ să fie diferit de zero, condiţie care este îndeplinită numai atunci cînd cele două funcţii de undă ψ_n şi ψ_m se bucură de aceeaşi simetrie (întrucît momentul de dipol $M_x = \Sigma_i e x_i$ nu-şi schimbă semnul la schimbarea coordonatelor nucleelor). Deci în acest caz se mai obţin regulile de selecţie:

$$s \leftarrow\rightarrow s\,;\ a \leftarrow\rightarrow a\,;\ s \leftarrow|\rightarrow a \qquad (2)$$

De aici putem trage concluzia că pentru moleculele biatomice homeonucleare nu există spectru de rotaţie pură întrucît regula de selecţie $\Delta J = \pm 1$ e contrazisă de (2) (se ia în considerare numai radiaţia de dipol electric, cea de cvadrupol electric fiind mult mai slabă se poate neglija).

Spectrul Raman de rotaţie există, întrucît regula de selecţie $\Delta J = 0, \pm 2$ nu e contrazisă de (2). Atunci cînd regulile (2) sînt riguros respectate, dacă iniţial molecula s-a găsit într-o stare simetrică, final se va afla tot într-una simetrică trecînd bineînţeles numai prin stări simetrice, şi invers, dacă iniţial a fost într-o stare antisimetrică, final va fi tot într-una antisimetrică. Ca urmare a regulilor de selecţie (2) şi a celor spuse mai sus, în spectrul Raman de rotaţie se observă lipsa alternativă a unor linii aşa cum se vede în fig. 3.

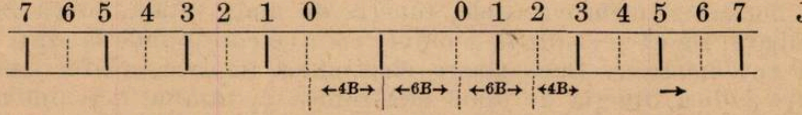


Fig. 3. Spectrul Raman de rotaţie pentru o moleculă cu nuclei identici.

Cînd spinul nuclear $I = 0$, se obţin toate liniile din spectrul Raman, păstrîndu-se numai o alternare a intensităţilor, care este cauzată de ponderea statistică diferită a nivelelor.

Întrucît $I_1 = I_2 = I$, spinul nuclear total T, poate lua valorile $T = I_1 + I_2, \ldots, |I_1 - I_2|$ adică:

$$T = 2I, 2I - 1, \ldots 0. \tag{3}$$

Putem deosebi două cazuri:

— cînd $I \neq 0$ şi se neglijează interacţiunea cu restul moleculei

— cînd $I \neq 0$ şi se ia în considerare interacţiunea cu restul moleculei.

În primul caz putem avea două situaţii:

— cînd I = semiîntreg se aplică statistica Fermi—Dirac (funcţia de undă totală trebuie să fie antisimetrică);

— cînd I = întreg se aplică statistica Bose—Einstein (funcţia de undă totală trebuie să fie simetrică).

Se poate scrie că funcţia de undă totală ψ, este produsul dintre funcţia de undă de coordonate ψ_0, şi funcţia de undă de spin nuclear ψ_I (în cazul cînd interacţiunea dintre spin şi restul moleculei nu e luată în considerare):

$$\psi = \psi_0 \, \psi_I \tag{4}$$

Pentru a înţelege mai bine, să luăm cîte un exemplu din fiecare situaţie. Dacă $I = \frac{1}{2}$ obţinem $T = 1$ (spini paraleli) şi $T = 0$ (spini antiparaleli) şi notînd cu α funcţia de spin pentru starea nucleară în care proiecţia spinului e pozitivă $(+1/2)$ şi cu β în care e negativă $(-1/2)$, atunci funcţia de undă generală de spin va fi una dintre următoarele funcţii:

$$\begin{aligned} \psi_{Ia} &= \alpha(1)\,\beta(2) - \alpha(2)\,\beta(1) \\ \psi_{Is} &= \alpha(1)\,\beta(2) + \alpha(2)\,\beta(1) \\ \psi_{Ic} &= \alpha(1)\,\alpha(2) \\ \psi_{Is} &= \beta(1)\,\beta(2) \end{aligned} \tag{5}$$

unde cifrele din paranteză se referă la nucleele 1 şi 2 ale moleculei. După cum se vede se obţin trei funcţii simetrice şi una antisimetrică. Funcţiile simetrice corespund spinului total $T = 1$ iar cea antisimetrică, spinului $T = 0$.

Funcţia de undă de coordonate, după cum am spus mai înainte, poate fi simetrică ψ_{0s}, adică nivelele de rotaţie sînt pozitive (J = par), şi antisimetrică ψ_{0a} adică nivelele de rotaţie sînt negative (J = impar). Întrucît funcţia de undă totală trebuie să fie antisimetrică (conform principiului lui Pauli), rezultă că pentru nivelele de rotaţie pozitive avem $\psi = \psi_{0s}\,\psi_{Ia}$, adică aceste nivele corespund cazului $T = 0$, deci ponderea statistică (neglijînd partea care depinde de J) este $2T + 1 = 1$, iar pentru nivelele de rotaţie negative avem $\psi = \psi_{0a}\,\psi_{Is}$, adică acestora le corespunde spinul total $T = 1$ şi ponderea statistică $2T + 1 = 3$. Termenii care au o pondere statistică mai mare se numesc termeni orto, iar cei cu pondere statistică mai mică termeni para. Astfel în cazul hidrogenului se obţin modificaţiile orto şi para, care se deosebesc între ele printr-o serie de proprietăţi fizice.

Rezultă de aici că pentru moleculele cu spin nuclear I = nr. fracţionar, nivelele de rotaţie impare au pondere statistică mai mare ca cele pare, lucru care se poate constata şi experimental din alternarea intensităţilor în spectrul Raman de rotaţie.

Dacă $I = 1$ obţinem $T = 2, 1, 0$. Din cele nouă funcţii de undă de spin care se obţin, şase sînt simetrice şi trei antisimetrice; şi anume cele care corespund la $T = 2, 0$ sînt simetrice şi cele care corespund la $T = 1$ antisimetrice. În acest caz funcţia de undă totală trebuie să fie simetrică (statistica Bose—Einstein). De aceea nivelelor pare de rotaţie le corespund stările cu spinul nuclear total $T = 2, 0$, ceea ce dă o pondere statistică totală $2 \cdot 2 + 1 + 2 \cdot 0 + 1 = 6$, iar nivelelor impare starea cu $T = 1$, ceea ce dă o pondere statistică $2 \cdot 1 + 1 = 3$. Cele două situaţii se pot observa în fig. 4.

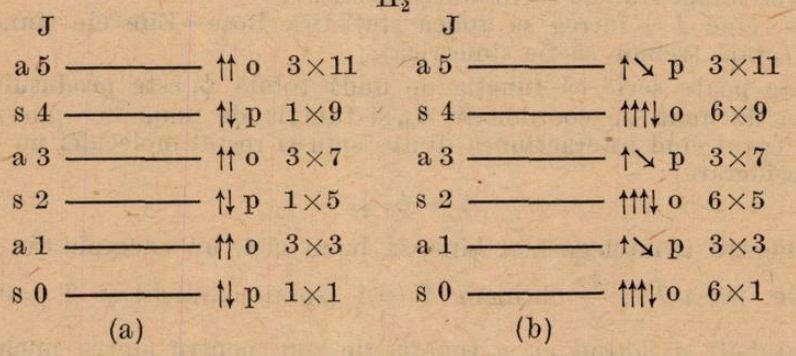


Fig. 4. Simetria, orientarea spinului nuclear şi ponderea statistică a primelor nivele pentru $I = 1/2$ (a) şi $I = 1$ (b). Săgeţile indică spinii, iar în partea dreaptă e scrisă ponderea statistică.

Se poate generaliza ca şi mai sus, că pentru moleculele care au spin nuclear I = nr. întreg, nivelele de rotaţie pare au pondere statistică mai mare decît cele impare.

În cazul general cînd $I > 0$ (independent dacă e număr întreg sau semiîntreg) raportul ponderilor statistice a nivelelor de rotaţie pare şi impare este egal cu:

$$R = \frac{I + 1}{I} \tag{6}$$

care dă şi raportul intensităţilor unei linii puternice şi unei linii slabe din spectrul Raman. Rezultă că există şi posibilitatea inversă, din raportul intensităţilor putîndu-se determina spinul nuclear I.

Cele spuse mai sus relativ la funcţia de undă totală şi la statisticile Bose—Einstein şi Fermi—Dirac pot fi urmărite uşor pe următorul tabel.

Funcţia de coordonate	Funcţia nucleară de spin	Ponderea statistică	Spinul nuclear total	Funcţia de undă totală	Pentru statistica Bose a nucleelor	Pentru statistica Fermi a nucleelor
simetrică	simetrică	$(2I+1)(I+1$	$2I, 2I-2\ldots$	simetrică	apar	—
	antisimetrică	$(2I+1)I$	$2I-1, 2I-3\ldots$	antisimetrică	—	apar
antisimetrică	simetrică	$(2I+1)(I+1)$	$2I, 2I-2\ldots$	antisimetrică	—	apar
	antisimetrică	$(2I+1)\,I$	$2I-1, 2I-3\ldots$	simetrică	apar	—

Probabilitatea de tranziție dintre stări cu simetrie diferită a funcției de undă totale este riguros egală cu zero, ceea ce explică de ce nucleele unei specii date urmează una din cele două statistici. Probabilitatea de tranziție dintre două stări cu simetrie diferită a funcției de coordonate, însă cu aceeași simetrie a funcției de undă totale, este zero numai în cazul cînd funcția de undă totală se poate pune sub forma (4) (adică cînd se neglijează interacțiunea spinului nuclear cu restul moleculei), în caz contrar este diferită de zero (însă foarte mică datorită mărimii mici a momentului magnetic de spin și a interacțiunii sale slabe cu restul moleculei). Întradevăr pentru funcția de undă de forma (4) momentul de dipol al tranziției este :

$$R_x^{nm} = \int \psi_n^* M_x \psi_m \, d\tau' = \int \psi_{0n}^* M_x \psi_{0m} \, d\tau \int \psi_{In}^* \psi_{Im} \, d\sigma \qquad (7)$$

unde M_x = proiecția pe axa x a momentului de dipol, iar $d\tau'$, $d\tau$, $d\sigma$ elementele de volum ale întregii configurații spațiale, a spațiului coordonatelor, și a spațiului spinului nuclear.

Prima din aceste integrale, după cum am arătat mai înainte, tinde către zero dacă funcțiile de undă ale stărilor care se combină au simetrii diferite, deci și $R_x^{nm} = 0$, sau altfel spus nu avem tranziții între nivelele vecine de rotație (nu există spectru de rotație pură pentru moleculele homeonucleare).

Dacă se ia în considerare interacțiunea dintre spinul nuclear și restul moleculei atunci funcția de undă se va putea scrie sub forma :

$$\psi = \psi_0 \psi_I + \varphi \qquad (8)$$

unde φ depinde de toate coordonatele incluzînd coordonatele de spin nuclear și nu poate fi scrisă sub forma unui produs (introducerea funcției φ nu are nici un efect asupra considerațiilor de simetrie întrucît ea are aceeași simetrie ca și $\psi_0 \psi_I$).

În acest caz se observă că momentul de dipol al tranziției $R_x^{nm} \neq 0$ deoarece în afara termenului de forma (7) mai apar și alți termeni diferiți de zero.

Rezultă deci că dacă spinul nuclear este diferit de zero și interacționează cu restul moleculei, este posibilă obținerea unui spectru de rotație pură și pentru moleculele homeonucleare (este îndeplinită regula de selecție $\Delta J = \pm 1$) însă de o intensitate foarte redusă.

BIBLIOGRAFIE

1. *Kondratiev V. N.* : Structura atomilor și moleculelor. Editura didactică și pedagogică, București, 1967.
2. *Cădariu I.* : Structura materiei, Ed. Tehnică, București, 1967.
3. *D. Bîrcă-Gălățeanu, M. Giurgea, I. Iova, V. Sahini, A. Trufia, R. Țițeica* : Introducere în spectroscopia experimentală, Ed. Tehnică, București, 1968.
4. *Hertzberg G.* : Molecular spectra and molecular structure. Vol. I, Spectra of diatomic molecules, New York.

PELICULELE SUBȚIRI ȘI APLICAȚIILE LOR

R. GRIMBERG, Centrul de Cercetări Fizice — Iași

Odată cu dezvoltarea electronicii și cu pătrunderea ei în cele mai diverse ramuri ale științei și tehnicii, problema reducerii dimensiunilor montajelor folosite a căpătat o importanță deosebită. Descoperirea semiconductoarelor, a feritelor, folosirea pieselor de circuit miniaturale au reprezentat un important pas înainte. Pe această linie se situează și folosirea pe scară din ce în ce mai largă a peliculelor subțiri.

Se pune întrebarea ce se înțelege prin pelicule subțiri și care este grosimea de la care un material masiv se comportă ca o peliculă subțire.

În optică problema a fost soluționată de mai mult timp. Se definește o peliculă subțire ca fiind acea peliculă a cărei grosime este mică în raport cu lungimea de undă a radiației incidente. Extinzînd și completînd această definiție putem afirma că: o peliculă este subțire atunci cînd principalele ei proprietăți sînt diferite de aceleași proprietăți ale unui corp masiv cu aceeași compoziție. Dualismul undă corpuscul ne conduce la ideea de a raporta grosimea peliculei la lungimile caracteristice acestor acțiuni și anume: drumul liber mijlociu, pentru caracterul corpuscular și lungimea de undă sau lungimea de undă asociată, pentru caracterul ondulatoriu.

Peliculele subțiri se pot clasifica în următoarele categorii: pelicule conductoare, pelicule feromagnetice, pelicule dielectrice, pelicule semiconductoare și pelicule supraconductoare.

1. *Peliculele conductoare* nu ridică probleme deosebite. Drumul liber mijlociu într-un conductor metalic policristalin este de ordinul 100 Å.

Încă înainte de această grosime structura păturii este alterată în raport cu starea masivă, într-un mod care depinde de condițiile de preparare. Fluctuații anormale importante ale conductibilității se fac simțite sub grosimi de 1000 Å.

Aplicația principală a peliculelor subțiri conductoare este la confecționarea circuitelor imprimate.

2. *Pelicule feromagnetice.* Toate materialele magnetice masive sînt caracterizate de regiuni denumite „domenii" în care momentele magnetice atomice sînt aliniate paralel ca urmare a unei forțe de interacțiune la foarte scurtă distanță (de ordinul de mărime a cîtorva raze atomice) datorită energiei de schimb. Fiecare din aceste domenii este magnetizat la saturație și posedă o magnetizare M. Domeniile sînt separate de zone de tranziție denumite „pereți" în care vectorul de magnetizare se rotește în mod progresiv (Fig. 1).

Pe lîngă energia de schimb, la materialele magnetice acționează energia de demagnetizare și energia de anizotropie.

Energia de demagnetizare este de forma $E = -\frac{1}{2} MH_d$, în care H_d este cîmpul demagnetizant ce apare în cazul existenței polilor liberi sau necompensați (Fig. 2).

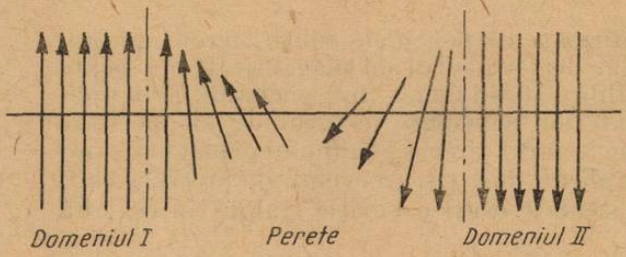


Fig. 1

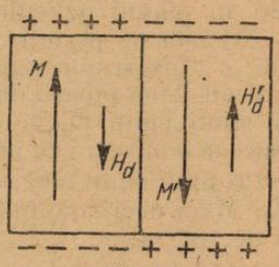


Fig. 2

Energia de anizotropie K exprimă faptul că nu toate direcțiile sînt echivalente din punct de vedere magnetic. Direcția în care K este minim se numește direcție de ușoară magnetizare, iar direcția în care K este maxim se numește direcție de magnetizare dificilă. De remarcat că într-un corp pot exista mai multe direcții de ușoară și dificilă magnetizare. Între d, lățimea peretelui, K — energia de anizotropie și A energia de schimb există o relație de proporționalitate de forma $d \sim \sqrt{\frac{A}{K}}$.

În absența energiei de anizotropie lărgimea peretelui va fi infinită. Putem rezuma cele de mai sus afirmînd că structura de domenii se datorește necesității de diminuare a energiei sistemului prin trecerea de la o configurație saturată la una nesaturată. Lărgimea zonei de tranziție (a peretelui) este funcție de energia de anizotropie.

Dacă grosimea peliculei descrește pînă devine inferioară grosimii unui perete pelicula devine în mod necesar monodomeniu în sensul grosimii, cu vectorul de magnetizare orientat perpendicular pe planul peliculei. În pereții care pot exista în planul peliculei, vectorul de magnetizare se poate roti după două direcții :

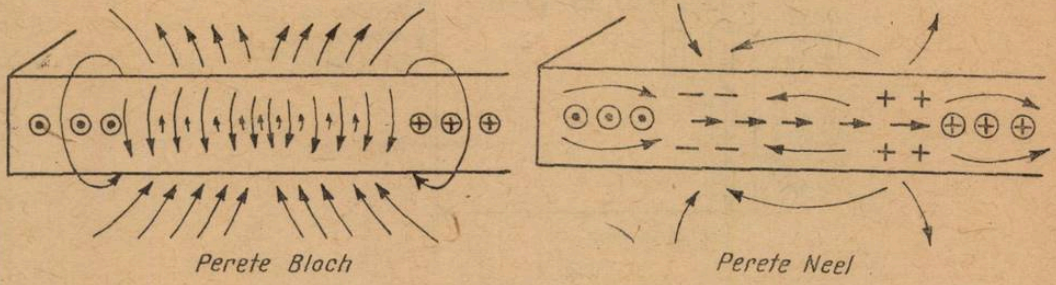


Fig. 3

— în jurul unei axe perpendiculare pe planul peliculei — perete Néel.
— în jurul unei axe paralele cu planul peliculei — perete Bloch.
Aceasta se petrece în cazul unei pelicule de permalloy (un aliaj cu compoziția 80% Ni, 20% Fe) pentru grosimi de circa 400 Å (Fig. 3).

Dacă grosimea scade și mai mult, sub 100 Å, formarea domeniilor nu mai este favorabilă din punct de vedere energetic; pelicula se comportă ca un magnet permanent (magnetizarea peliculei este egală cu magnetizarea de saturație) cu un cîmp coercitiv slab ($H = 1 - 3$ Oe) din cauza cîmpului demagnetizant intens vectorul de magnetizare se poate roti numai în planul peliculei.

Aceasta ne permite să afirmăm că peliculele subțiri feromagnetice posedă o anizotropie uniaxială, deci vectorul de magnetizare nu poate să ia decît două poziții de echilibru stabil opusă una celeilalte. Prin aplicarea unui cîmp magnetic exterior peliculei, vectorul de magnetizare efectuează o mișcare de precesie în jurul direcției cîmpului demagnetizant. În cazul unui cîmp magnetic aplicat, de 1 Oe, frecvența de precesie va fi de 3,8 MHz deci timpul de basculare dintr-o poziție stabilă în cealaltă va fi de 180 ns.

Datorită cîmpului demagnetizant intens, orientat perpendicular pe planul peliculei, în acest plan anizotropia este slabă, ceea ce permite să se considere că peliculele subțiri feromagnetice prezintă o mare permeabilitate.

Din proprietățile enunțate mai sus decurg aplicațiile posibile ale peliculelor subțiri feromagnetice.

Absența domeniilor magnetice în grosimea peliculei permite crearea și controlarea deplasării domeniilor cu ajutorul conductorilor plasați pe suprafața peliculei. Sensul de magnetizare în domeniu constituie suportul informației. Datorită caracterului bistabil și a vitezei mari de basculare, peliculele subțiri feromagnetice se pot folosi în circuitele logice și în elementele de memorie.

Permeabilitatea ridicată și frecvența mare de basculare permite folosirea peliculelor feromagnetice ca inductanțe variabile.

Dintre aplicațiile posibile ale peliculelor subțiri feromagnetice ne vom limita la analiza modului de funcționare a unui element de memorie.

Peliculele subțiri feromagnetice se dispun pe o placă suport sub forma unei matrici. Elementele unui același cuvînt sînt dispuse paralel

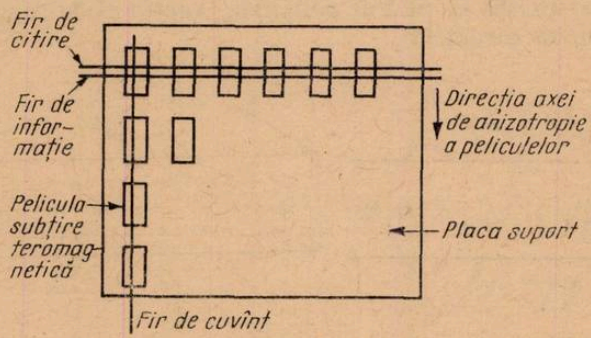


Fig. 4

cu direcția axei lor de anizotropie și sînt supuse unui cîmp magnetic transversal creat de curentul care trece prin conductorul „de cuvînt" sub formă de impulsuri. Conductorul „de informație" dispus perpendicular permite aplicarea simultană sau nu a unui cîmp magnetic longitudinal. Conductorul „de citire", dispus paralel cu precedentul culege semnalul datorat

apariţiei curentului de inducţie în fir ca urmare a variaţiei fluxului magnetic care traversează suprafaţa conductorului prin bascularea vectorului de magnetizare.

Înscrierea unei informaţii se efectuează prin suprapunerea unui impuls „de cuvînt" şi a unui impuls „de informaţie" pozitiv sau negativ după cum dorim să înscriem „1" sau „0".

La citirea informaţiei se transmite un impuls pe conductorul „de cuvînt" cu o amplitudine suficientă să producă bascularea vectorului de magnetizare. În conductorul „de citire" apare sau nu un impuls de curent funcţie de cifra înscrisă în memorie.

În practică se utilizează pelicule de permalloy cu o grosime sub 500 Å. Durata unui ciclu de lectură pentru o memorie de cîteva sute de cuvinte este inferioară lui 300 ns. Curentul „de cuvînt" este de ordinul 0,5 A şi curentul de „informaţie" de 50mA. Densitatea unei astfel de memorii variază între 10 şi 100 de elemente pe cm^2, densitatea excepţional de bună.

Dezavantajul principal al memoriei cu pelicule feromagnetice constă în aceea că semnalul de ieşire are o amplitudine foarte mică ($< 1mV$) şi deci, pentru un eventual cuplaj se cere folosirea de amplificatori.

3. *Pelicule subţiri dielectrice.* Dielectricii prezintă două proprietăţi fundamentale. Prima constă în aspectul „izolant" al dielectricului. Prin aplicarea unui cîmp electric apare în dielectric o densitate de curent foarte mică. Această proprietate se păstrează atîta timp cît cîmpul electric aplicat rămîne inferior unei valori limită denumite „rigiditate dielectrică" sau „cîmp disruptiv".

Cea de-a doua constă în polarizarea dielectricului care se produce prin distorsionarea legăturilor moleculare, atomice sau electronice, provocînd o acumulare reversibilă de energie potenţială. Acesta este aspectul „dielectric" care este limitat de valoarea rigidităţii dielectrice.

Păturile subţiri dielectrice se folosesc datorită celor două proprietăţi amintite la realizarea elementelor capacitive cît şi, în ultimul timp, la realizarea de diode şi triode cu dielectrici.

Capacitatea unui condensator obţinut cu o peliculă subţire dielectrică între doi electrozi metalici este dată de formula :

$$C_{(pF)} = 0{,}088 \frac{\varepsilon S}{e}$$

în care S este suprafaţa plăcii în cm^2, e — distanţa dintre electrozi, ε — constanta dielectrică.

Un condensator cu o capacitate de 100 pF, cu un dielectric de grosime 2000 Å şi constantă dielectrică 5, ocupă o suprafaţă de 0,5 mm^2, tensiunea de străpungere fiind în jurul lui 30 V, deci se poate folosi cu succes în circuitele tranzistorizate.

Diodele şi triodele cu dielectrici se bazează pe două efecte : efectul Schottky şi efectul tunel.

Efectul Schottky constă în aceea că energia de extracţie a unui electron din atom scade în prezenţa unui cîmp electric de polaritate convenabilă.

Cîmpul electric se poate crea prin simpla apropiere de un dielectric a unui electrod metalic sau semiconductor datorită diferenţei de energie de extracţie a celor două corpuri. Mărimea şi semnul diferenţei de energie

de extracție determină dacă purtătorii de curent sînt injectați în dielectric sau ejectați de dielectric în electrod.

Efectul tunel constă în aceea că un electron poate trece printr-o barieră de potențial chiar dacă energia lui este mai mică decît înălțimea barierei.

Dioda cu dielectric este alcătuită din două contacte metalice sau semiconductoare dispuse de o parte și de alta a unei pături dielectrice (Fig. 5).

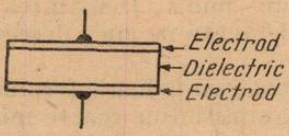


Fig. 5

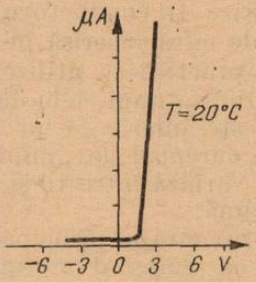


Fig. 6

Sensul redresării este comandat de diferența de energie de extracție a electronilor între cele două contacte. Această diferență fiind mică, injecția de purtători poate fi realizată la temperatura ambiantă. Curentul rezultat este limitat de sarcina spațială în dielectric.

O peliculă dielectrică de CdS cu o grosime de 10 μ, folosind ca contact injector un aliaj de indiu și galiu și drept contact colector un electrod de telur sau grafit, prezintă un raport de redresare de 10^6 și un curent invers de 10^{-11} A, pentru o tensiune aplicată de ± 1V (Fig. 6). La o tensiune inversă de 5V curentul invers crește brusc.

Trioda cu dielectric este alcătuită din trei electrozi de aluminiu separați prin doi dielectrici din Al_2O_3 (Fig. 7).

Trioda cu dielectric funcționează analog cu tranzistorul de aceeea nu mai dăm detalii de funcționare. Caracteristica unei asemenea triode este asemănătoare cu cea a unei pentode (impedanță de intrare și de ieșire mare) și poate lucra cu ușurință pînă la o frecvență de 10^9 Hz.

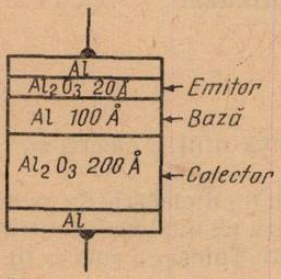


Fig. 7

Diodele și triodele cu dielectrici nu se folosesc încă pe scară industrială datorită curenților mici pe care îi pot suporta, ceea ce limitează foarte mult aplicabilitatea lor.

4. *Pelicule subțiri semiconductoare.* Efectul tranzistor este în mod esențial un efect de peliculă subțire, el producîndu-se doar dacă grosimea bazei este inferioară lungimii de difuzie a purtătorilor. Deoarece funcționarea tranzistorilor este bine cunoscută, celelalte aplicații ale păturilor subțiri semiconductoare nefiind suficient de răspîndite, nu le vom analiza.

5. *Pelicule subțiri supraconductoare.* Fenomenul supraconductibilității constă în dispariția rezistenței electrice la unele metale și aliaje cînd sînt răcite sub o anumită limită, denumită temperatură critică. Supraconductibilitatea a putut fi pusă în evidență pînă în prezent la substanțele care în condiții normale nu prezintă o conductibilitate deosebit de bună,

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

pe cînd la Cu, Ag, Au nu a putut fi pusă în evidență. Cu toate acestea aliajele de Au și Ag prezintă fenomenul de supraconductibilitate. În dispozitivele în care se utilizează fenomenul de supraconductibilitate se folosește de obicei tantalul a cărui temperatură critică este de 4,38 °K, deoarece acesta este foarte apropiat de temperatura de fierbere a heliului lichid la presiune normală (4,2 °K).

Starea de supraconductibilitate a unui metal aflat la o temperatură mai joasă decît temperatura critică T, poate să dispară dacă metalul respectiv este situat într-un cîmp magnetic, a cărui intensitate este mai mare decît intensitatea critică H_c. Relația dintre cîmpul magnetic H_c și temperatura absolută la care dispare supraconductibilitatea este :

$$H_c = H_0\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]$$

cu H_0 o constantă a materialului.

Comportarea bistabilă a unui parametru, în cazul de față rezistența electrică și posibilitatea efectuării trecerii dintr-o stare în alta cu ajutorul altei mărimi electrice cum este intensitatea cîmpului magnetic, crează premizele folosirii fenomenului de supraconductibilitate la realizarea elementelor de memorie și a circuitelor logice.

Dispozitivul bazat pe distrugerea supraconductibilității într-un cîmp magnetic se numește criotron. Principalele avantaje ale acestui element constau în existența unei amplificări în curent, ceea ce permite comandarea unui curent mare cu ajutorul unui curent mic și amplificarea în putere, ceea ce ușurează utilizarea sa în circuite logice. În plus, elementul are dimensiuni mici ceea ce asigură o foarte bună densitate de elemente (pînă la 1000 celule pe cm²), se fabrică lesne și consumă o putere mică.

Datorită pierderii rezistenței electrice în una din stări, puterea consumată în circuitele de comandă este de ordinul zecilor de mW.

Timpul de basculare a criotroanelor este de ordinul zecilor de microsecunde. Dezavantajele principale constau în necesitatea folosirii unei

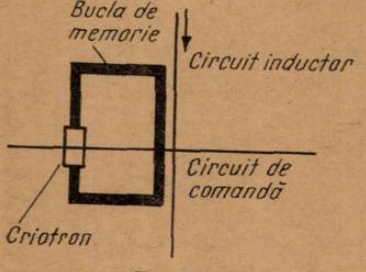


Fig. 8

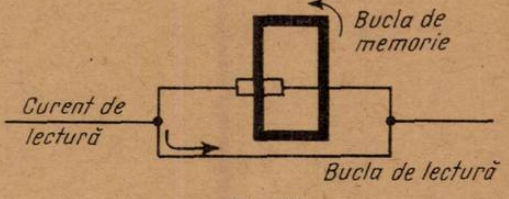


Fig. (9)

instalații puternice de răcire și în faptul că aceste elemente nu pot comanda puteri mari.

Celula de memorie pe care o vom analiza este de tipul criotron cu curent persistent.

Într-o buclă supraconductoare, denumită „buclă de memorie" este înseriat un criotron adică un tronson dintr-un material cu cîmp critic slab. Un conductor de comandă permite grație acțiunii cîmpului magnetic să se restaureze rezistența criotronului. Bucla este cuplată inductiv cu un circuit inductor.

Înscrierea informației se face cu ajutorul circuitului din Fig. 8. În absența curentului de comandă se aplică un curent în circuitul inductor. Un curent de sens contrar va fi indus în buclă. Curentul inductor fiind menținut se trimite un impuls în circuitul de comandă. Criotronul devine rezistiv ceea ce provoacă amortizarea mai mult sau mai puțin completă a curentului. Dacă impulsul de comandă a luat sfîrșit se întrerupe curentul inductor. În bucla supraconductoare va apare un curent care creează un flux magnetic care se opune scăderii fluxului inductor. Prezența curentului în bucla de memorie arată existența în memorie a cifrei „1" pe cînd absența lui reprezintă cifra „0".

Pentru efectuarea unei lecturi nedistructive se folosește montajul din (Fig. 9). Dacă bucla conține un curent persistent, cîmpul magnetic al acestui curent va reda rezistența unui supraconductor cu cîmp critic foarte scăzut plasat în imediata lui vecinătate. Dacă acest element este el însuși înseriat într-o buclă auxiliară supraconductoare, sensul curentului de lectură va fi schimbat în starea „1" față de „0" după cum există sau nu un curent persistent în bucla de memorie.

BIBLIOGRAFIE

[1] *W. R. Beam*, Electronics of Solids. McGraw-Hill, 1965, New-York.
[2] * * * L'onde électrique, Vol. XLIV N° 453 1964.
[3] *W. J. Growe*, Journal of Research and developement, Vol. 1 n° 4, 1957.
[4] *C. Simbotin, Cl. Tanasiciuc*, Comutația statică în automatică și telemecanică, Editura tehnică, 1965.

I.P.I. – c. 5057

45 459

Lei 3

SOCIETATEA DE ŞTIINŢE FIZICE ŞI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

Revista DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VII

4

APRILIE 1970

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI–46, TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

F. Laur și *R. Maxim*, Iași

1. Modelul în pături al nucleului 121

Ion Popa și *Constantin Ceacîr*, București

2. Efectul Mössbauer; Aplicații în fizică și chimie 126

R. Bărboiu, Iași

3. Magnetism nuclear 136

Eleonora Ciobanu, Constanța

4. Transformări de fază 140

Mircea Mironescu, București

5. Aspecte moderne în chimia fluorului 148

Maria Floriana Ivanov

6. Învelișul electronic al atomilor și formarea legăturii chimice 156
7. Rubrica: Cititorii întreabă, cititorii răspund . . . . . .
8. Din Viața Societății . . . . . .

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ.; **Teodor Bohățiel**, asist. univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Korner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor șef

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Anul VII nr. 4 aprilie 1970

MODELUL ÎN PATURI AL NUCLEULUI

F. LAUR şi R. MAXIM
Centrul de Cercetări Fizice şi Tehnice Iaşi.

Studiul structurii nucleului a început curînd după descoperirea neutronului şi stabilirea structurii protono-neutronice a nucleului. Din necesitatea de a găsi o rezolvare principială a problemei cîmpului forţelor nucleare, de a explica comportarea diferiţilor izotopi din tabelul periodic al elementelor, dezintegrările β şi γ, momentele magnetice şi cuadrupolare, au apărut anumite reprezentări specifice — modelele nucleare. Dezvoltarea fizicii nucleare a demonstrat că proprietăţile fundamentale ale nucleului nu variază monoton cu creşterea numărului de masă şi a numărului atomic, ci prezintă o periodicitate tipică. Aceasta a condus la ipoteza unei construcţii în pături a nucleului atomic, analogă structurii păturilor electronice ale atomului. Pe curbele ce exprimă energia particulelor α emise de nuclee, în funcţie de numărul de electroni N sau de numărul de protoni Z, se observă discontinuităţi pentru $N = 2,\ 8,\ 20,\ 50,\ Z = 82,\ N = 126$. Prin studiul dependenţei $\frac{A-Z}{A}$, de A (A = numărul de masă, Z = numărul de protoni din nucleu) s-a observat o periodicitate neregulată în distribuţia izotopilor stabili în natură şi a fost arătată legătura posibilă a acestei periodicităţi cu completarea păturilor de neutroni şi protoni în nucleu.

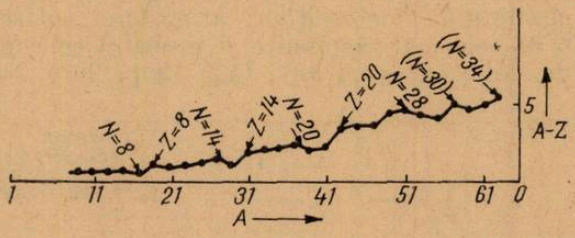


Fig. 1.

Cele mai stabile sînt nucleele cu număr par de protoni Z şi număr par de neutroni N (nuclee par-pare, reprezentate în figură prin cerculeţe negre). Mai puţin stabile sînt nucleele cu un număr impar de nucleoni A, (nuclee impare) iar cele mai puţin stabile sînt nucleele cu număr impar de protoni şi număr impar de neutroni (nuclee impar-impare reprezentate în fig. 2 prin cerculeţe albe). Variaţia lui $A - Z$ cu Z, este o curbă în trepte (fig. 2) astfel încît extremităţii fiecărei trepte îi corespund nucleele cele mai stabile. Salturile corespund nucleelor cu număr de neutroni

egal cu: 20, 28, 50, 82. Se conturează impresia că nucleele ce conţin 2, 8, 20, 28, 50, 82 şi 126 nucleoni sînt cele mai stabile. Stabilitatea considerabilă a nucleelor în compoziţia cărora intră aceste numere de protoni sau neutroni, este confirmată de datele relative la abundenţa acestor

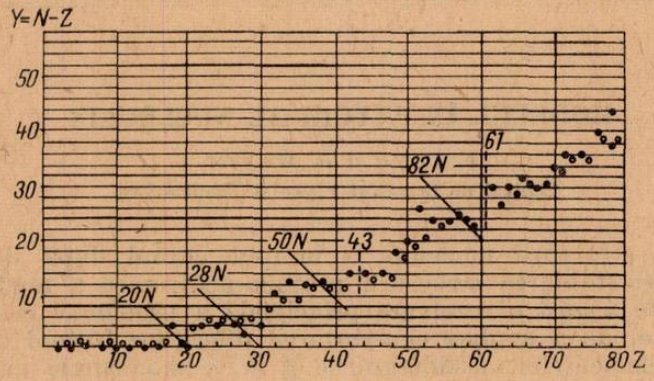


Fig. 2.

izotopi. Graficul construit pe baza datelor obţinute din analiza compoziţiei scoarţei pămîntului, meteoriţilor, atmosferei solare şi atmosferei planetelor, arată că cele mai răspîndite şi probabil cele mai stabile sînt nucleele: He_2^4 (2p, 2n); O_8^{16} (8p, 8n); Ca_{20}^{40} (20p, 20n), Ni_{28}^{60} (28p, 32n),

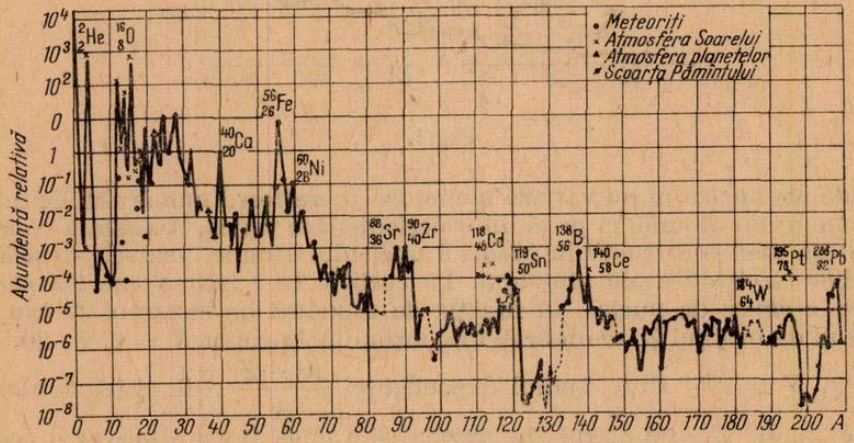


Fig. 3.

Sr_{38}^{88} (38p, 50n), Zr_{40}^{90} (40p, 50n), Sn_{50}^{120} (50p, 70n), Ba_{56}^{130} (56p, 82n) Ce_{58}^{140} (58p, 82n), Pb_{82}^{208} (82p, 126n).

Calciul are 6 izotopi stabili: Ca_{20}^{40}, Ca_{20}^{42}, Ca_{20}^{43}, Ca_{20}^{44}, Ca_{20}^{46}, Ca_{20}^{48}. Un asemenea număr de izotopi stabili nu prezintă niciunul dintre elementele apropiate. Staniul, al cărui nucleu conţine 50 de protoni, posedă cel mai mare număr de izotopi stabili (10) dintre toate elementele sistemului periodic. Numerele de protoni şi neutroni: 2, 8, 20, 50, 82, 126, ce conferă nucleelor proprietăţi deosebite de stabilitate, au fost numite numere magice. Apariţia unor asemenea numere magice este un fenomen

asemănător cu apariția structurii foarte stabile a gazelor nobile. Pentru acest număr de nucleoni, în nuclee se formează pături închise analog modului în care se formează păturile electronice închise în atomii gazelor inerte. Nucleele magice au o formă sferică. Pe măsura depărtării lui Z și N de numerele magice, apar abateri de la forma sferică (momentul cuadrupolar își schimbă semnul la trecerea prin numerele magice). Nucleele, cărora le lipsesc unul sau doi nucleoni pentru completarea păturii, sînt alungite în direcția axei spinului, (posedă un moment cuadrupolar pozitiv) iar nucleele, la care există un nucleon suplimentar față de numărul magic, sînt turtite în direcția axei spinului (posedă un moment cuadrupolar negativ). De aici rezultă în mod nemijlocit că la trecerea numărului de nucleoni prin valoarea „numărului magic", distribuția de sarcină și posibil, forma nucleului, se schimbă. Energia de legătură, defectul de masă, prezintă salturi la numerele magice de protoni și neutroni. Această discontinuitate periodică a proprietăților nucleului sugerează o construcție în pături a nucleului, cuasiatomică.

În atom, electronii se mișcă în cîmpul de simetrie sferică creat de nucleu. În stare fundamentală există un număr de electroni neexcitați. Deoarece electronii sînt fermioni, ei se supun principiului lui Pauli. În conformitate cu acest principiu, electronii se așează pe nivele energetice. Fiecare electron este caracterizat prin numerele cuantice (n, l, m, s). În aceeași stare cuantică se pot găsi cel mult doi electroni, cu spinii antiparaleli. Numărul cuantic principal n, caracterizează pătura electronică. Pentru fiecare valoare a lui n , numărul cuantic orbital ce indică nivelul energetic poate lua valorile : $0, 1, \ldots n-1$. Numărul cuantic de spin s poate lua valorile $\pm 1/2$ în funcție de orientarea axei spinului în raport cu cea a momentului cinetic orbital.

Pe fiecare pătură energetică se pot afla cel mult $2(2l+1)$ electroni. Astfel pentru pătura K caracterizată de numărul $n=1$, $l=0$, numărul maxim de electroni va fi 2. Pe pătura L, $n=2$, $l=0, 1$, (cu proiecții $-l, 0, l$), numărul de electroni este 8. Pe pătura M, $n=3$, $l=0, 1, 2$ (cu proiecții $-2, -1, 0, 1, 2$) numărul de electroni este 18 etc.

Valorile $l=0, 1, 2, 3 \ldots$, ce caracterizează nivelele energetice se notează cu literele s, p, d, f $\ldots$.

În analogie cu acest model al învelișului electronic al atomului s-a dezvoltat modelul în pături al nucleului. O primă variantă aparține lui Elsasser și Margenau, cărora li se datorează prima încercare de a explica stabilitatea excepțională a nucleelor magice. Ei presupun că nucleonii se mișcă într-o groapă de potențial dreptunghiulară, în care se așează pe nivele energetice. Conform principiului lui Pauli, pe fiecare nivel de energie căruia îi corespunde număr cuantic l se pot găsi cel mult $2(2l+1)$ particule identice, care se supun statisticii Fermi-Dirac, și care la limită formează o pătură închisă. (Tabelul 1).

Tabelul 1

Starea (nivelul)	1 s	2 p	3 d	2 s	4 f	3 p	5 g	4 d	6 h	3 s	5 f	7 i	4 p	6 g
ν	2	6	10	2	14	6	18	10	22	2	14	26	6	16
$\Sigma\nu$	2	8	18	20	34	40	58	68	90	92	106	132	138	156

Dacă modelul acesta ar fi corect, atunci numerele globale ale stărilor complete ar trebui să coincidă cu numerele magice. Într-adevăr, printre numerele totale ale stărilor complete se întîlnesc numerele 2, 8, 20. Următoarele numere globale ale stărilor complete nu mai coincid cu numerele 28, 50, 82 şi 126. O rezolvare a acestei probleme a fost propusă de M. G. Mayer.

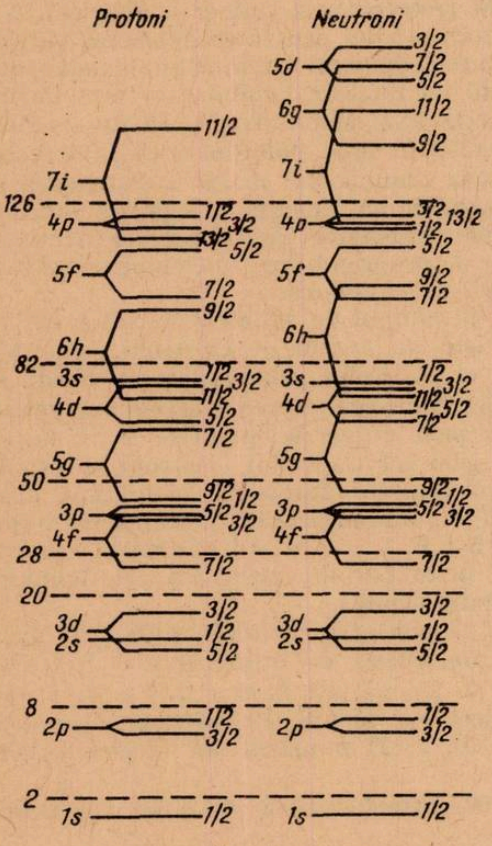


Fig. 4.

În varianta lui Mayer nucleonul se mişcă în cîmpul de simetrie sferică al nucleonilor vecini. În timpul mişcării lor şi în timpul emisiei de mezoni π, nucleonii crează cîmpuri magnetice. Ei au însă şi un moment magnetic de spin propriu, din cauza căruia nucleonii din nucleele cu număr atomic mediu sau mare, interacţionează cu cîmpul lor magnetic orbital. Ca urmare a acestei interacţiuni pot să apară două situaţii : cînd nucleonul este orientat cu spinul în direcţia momentului orbital l se realizează o stare a nucleonului caracterizată prin numărul cuantic total $j = l + 1/2$, iar cînd nucleonul este orientat cu spinul antiparalel faţă de momentul orbital se realizează starea caracterizată de numărul cuantic $j = l - 1/2$.

Conform ipotezei lui Mayer toate nivelele cărora le corespund numere cuantice l diferite de zero, pot suferi o despicare în două subnivele, unul cu $j = l + 1/2$, celălalt cu $j = l - 1/2$, ca urmare a existenţei unei puternice interacţiuni spin-orbită. Din experienţele de difuzie s-a stabilit că nivelele cu momentele de spin şi orbitale orientate paralel, au o energie mai mică decît nivelele cu $j = l - 1/2$. Completarea nivelelor neutronice şi protonice se realizează astfel încît, dintre stările cu un număr cuantic l dat, se produce mai întîi completarea stărilor cu $j = l + 1/2$ şi apoi a stărilor cu $j = l - 1/2$. În fig. 4 este arătată succesiunea nivelelor prin considerarea cuplajului spin-orbită. Fiecare dintre nivelele (n, l) ale schemei este unit pe fig. 4 prin linii groase, de perechea corespunzătoare de nivele despicate (n, l, j).

Vom numi pătură nucleară un grup de nivele separate de celelalte nivele prin intervale energetice destul de mari. Ca urmare a interacţiunii spin-orbită, păturile nucleare nu mai coincid cu păturile din modelul lui Elsasser. Se vede uşor că distribuţia celor trei grupe coborîte de nivele (1s), (2p), (3d, 2s) nu se modifică apreciabil. În consecinţă, asupra numerelor magice mici : 2, 8, 20, interacţiunea spin orbită nu influenţează.

Nivelul $4f_{7/2}$, al următorului grup, coboară apreaciabil. (Pe nivelul $4f_{7/2}$ se află 8 nucleoni). El este izolat de celelalte nivele. Aceasta înseamnă că numărul de ocupare 28 trebuie să corespundă unei pături închise Nivelul $5g_{9/2}$ coboară foarte mult, fiind aşezat în apropierea grupului anterior de nivele. Ca urmare a acestui fapt, apare un interval mare după numărul de completare 50. Absolut la fel se comportă nivelele $h_{11/2}$ şi $i_{13/2}$ corespunzînd numerelor de ocupare 82 şi 126. În felul acesta introducerea interacţiunii spin-orbită permite să se explice nemijlocit toate numerele magice, fără a introduce o altă ipoteză arbitrară.

Se remarcă faptul că păturile protonice şi cele neutronice se completează independent unele faţă de altele. Nivelele protonice şi neutronice caracterizate de aceleaşi numere (n, l, j) nu coincid cu precizie deoarece forţele coulombiene ce acţionează numai asupra protonilor, deplasează nivelele protonice în regiunea energiilor mai înalte.

Comparaţia cu datele experimentale a arătat că ipotezele modelului în pături se verifică în general. Astel se presupun corect paritătile stărilor fundamentale ale nucleelor, determinate de paritatea momentului cinetic orbital l al particulei exterioare şi de asemenea valorile posibile ale spinilor aceleiaşi pături sau ale acelora ce aparţin unei pături diferite. Momentele magnetice ale nucleelor impare se grupează în apropierea valorilor deduse teoretic pe baza nucleului în pături :

$$u = \begin{cases} \left[g_l\left(j-\frac{1}{2}\right)+\frac{1}{2}g_s\right]\mu_0, & j = l+\frac{1}{2} \\ \left[g_l\left(j+\frac{3}{2}\right)-\frac{1}{2}g_s\right]\frac{j}{j+1}\cdot\mu_0, & j = l-\frac{1}{2} \end{cases}$$

unde μ_0 este magnetonul nuclear. Dacă particula impară este un proton, atunci $g_l = 1$, $g_s = 5$, 58, dacă particula impară este un neutron atunci $g_l = 0$ şi $g_s = -3{,}82$. Momentele cuadripolare au semnul presupus de modelul în pături şi uneori chiar ordinul corect de mărime. Trebuie amintit că între momentele magnetice şi cuadripolare calculate după modelul în pături şi valorile lor experimentale nu se poate stabili o concordanţă absolută. Acest lucru se datoreşte faptului că atît momentul magnetic, cît şi cel cuadripolar nu sînt constante de mişcare (aşa cum este de exemplu spinul nucleului) ci reprezintă valori medii sau aproximaţii matematice. Un alt succes important al modelului în pături îl constituie explicarea tranziţiilor β şi γ interzise. Trebuie subliniat totuşi că pentru nucleele cu numere de nucleoni relativ deosebite de numerele magice se observă abateri apreciabile ale datelor teoretice faţă de cele experimentale.

BIBLIOGRAFIE

1. R. V. *Deutsch* — Fizică generală (sub tipar).
2. *M. Goeppert Mayer, J. H. D.* — Elementarnaia teoria iadernîh obolocek, Izd. I. L., Moscova, 1958.
3. *V. V. Malearov* — Bazele teoriei nucleului atomic, Ed. tehn. Bucureşti, 1961.

EFECTUL MÖSSBAUER; APLICAȚII ÎN FIZICA ȘI CHIMIE

Prof. *ION POPA* și prof. *CONST. CEACÎR*, București

Ca și atomul, nucleul are o structură orbitală; de data aceasta însă, nucleonii sînt cei care se mișcă pe orbite interioare în jurul centrului lor de greutate. Nucleonii, particulele componente ale nucleului, sînt grupați în straturi, fiecare strat fiind caracterizat de o anumită energie. Energia și numerele cuantice definesc o stare a nucleonului, care este stabilă atît timp cît nu acționează un agent perturbator. Nucleul se poate găsi în starea fundamentală, cînd toți nucleonii săi au energia cea mai scăzută, corespunzătoare stratului din care provin, sau în stare excitată, cînd unul sau mai mulți nucleoni se găsesc pe nivele de energie superioare celor proprii.

Analogia dintre atom și nucleu poate fi dusă foarte departe, tranzițiilor atomice care se fac după legile lui Bohr, le corespund tranziții nucleare, însoțite de eliberarea unei cuante de energie. Fenomenele nu sînt însă identice, se deosebesc cantitativ: cuanta de energie eliberată la o tranziție atomică (denumită și optică) este mică (aproximativ 1 eV) pe cînd la o tranziție nucleară radiația are energia 10^4 eV.

Trecînd la studiul fenomenelor de rezonanță, vom găsi de asemenea o mare asemănare, însă deosebirile cantitative duc la deosebiri calitative, pe care le vom remarca treptat. În ce constă fenomenul de rezonanță?

Să considerăm un atom sau un nucleu de masă M, liber, ca în cazul unui gaz rarefiat, care are două nivele A și B între care există o diferență de energie $E_r = E_B - E_A$.

Dacă sistemul trece din starea B în starea fundamentală A, el emite o cuantă de energie de frecvență strict determinată: $E_r = \hbar \omega_r$. Dacă provine de la tranziția optică (atomică) frecvența sa este mică (spectrul vizibil), însă dacă provine de la tranziția nucleară, frecvența sa este mare, razele gama (γ). Cînd acest foton trece printr-un gaz format din aceiași atomi ca și emițătorul, (numai că aceștia se află în starea fundamentală) el poate fi absorbit producînd trecerea unuia dintre atomii sau nucleele țintei, în starea B, în starea excitată.

După un interval nu prea mare de timp, acest sistem excitat, la rîndul său revine în starea fundamentală, emițînd tot un foton cu frecvența ω_r. Astfel prima și a doua radiație au aceeași frecvență, deși cele două procese de emisie și de absorbție sînt independente. Acest fenomen seamănă cu fenomenul de rezonanță din acustică.

În cazul atomilor, fenomenul de emisie a radiației cu aceeași frecvență ca și radiația excitatoare se numește rezonanță atomică sau rezonanță optică.

În cazul nucleelor, fenomenul se numește rezonanță nucleară.

Pentru a se produce rezonanța e necesar ca frecvențele să fie identice. La frecvențe mai mari sau mai mici, fenomenul nu mai are aceeași intensitate, aceeași amplitudine, ci scade foarte repede. Intervalul de frecvențe pentru care intensitatea fenomenului de rezonanță scade la jumătate, se numește lărgimea rezonanței. Cum frecvența este direct proporțională cu energia, vom măsura lărgimea rezonanței în unități de energie. Grafic, rezonanța și lărgimea se reprezintă astfel: (fig. 1)

Fiecare sistem rezonant se caracterizează prin această mărime Γ (lărgimea rezonanței). Cînd Γ este mare fenomenul are loc și pentru frecvențe diferite de cea de rezonanță, iar o lărgime mică, face imposibilă apariția fenomenului pentru frecvențe numai cu puțin depărtate de frecvența de rezonanță. Sistemele mecanice, radiotehnice, se caracterizează printr-o lărgime mare, dar pentru rezonanța optică $\Gamma \approx 4{,}8 \cdot 10^{-8}$ eV, iar pentru rezonanța nucleară $\Gamma \approx 10^{-11}$eV.

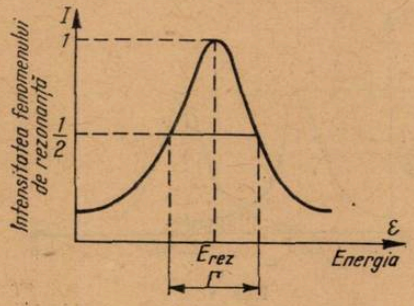


Fig. 1.

Se spune că emisia sistemului este cu atît mai acută cu cît este mai mare lărgimea relativă (față de frecvența centrală). Lărgimea relativă se definește prin raportul: $Q = \frac{E}{\Gamma}$.

Pentru un atom obișnuit $E_{rez} \approx 1$eV, $\Gamma \approx 10^{-8}$ eV astfel că $Q = \frac{E}{\Gamma} \approx 10^{8}$, pentru un nucleu $Q = 10^{15}$ căci $E_{rez} = 10^{4}$ eV, $\Gamma \approx 10^{-11}$.

Deoarece lărgimea relativă (Q) este foarte mare pentru rezonanță, trebuie ca cele 2 frecvențe să coincidă.

Avînd îndeplinite aceste două condiții, rezonanța are loc. O serie de factori influențează însă aceste condiții, de exemplu reculul și mișcarea de agitație termică. Să considerăm din nou sistemul emițător, (atomul sau nucleul) inițial în repaus. În gaz el nu este acționat de forțe exterioare,

a) Linia emițătorului. *b)* Linia absorbantului.

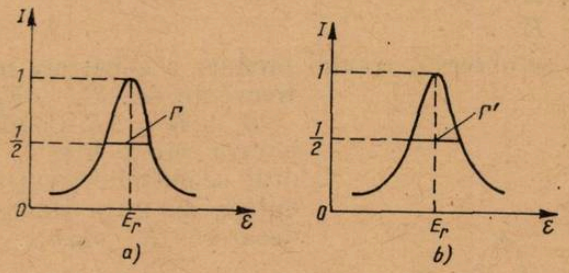


Fig. 2.

se prezintă ca un sistem izolat. Prin tranziția de la starea B la A, el emite un foton cu impuls $\vec{p}$, conform legii conservării impulsului el reculează, capătă un impuls egal și de sens contrar. Energia eliberată prin tranziție se împarte deci în două părți: o parte o primește cuanta de radiație, E_γ, iar cealaltă este primită de sistem sub formă de energie de recul, R.

$$E_{rad} = E_\gamma + R \text{ unde } R = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2M} = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \qquad (1)$$

Deci cuanta de radiație care părăsește emițătorul are energia $E_\gamma = E_{rad} - R$, și cum $E_\gamma \neq E_{rad}$, nu se mai îndeplinește condiția de rezonanță.

Pe de altă parte, dacă și sistemul absorbant poate recula atunci cînd fotonul cu energie E_γ și impuls $\vec{p}$ cade pe o țintă nemișcată de masă M, tot impulsul $\vec{p}$ se transmite țintei, care execută un recul, consumînd energia R. Astfel că, pentru a produce excitația sistemului absorbant, fotonului îi mai rămîne energia $E_\gamma - R$. Pentru a obține excitarea nivelului de energie corespunzător lui E_γ, fotonul trebuie să aibă energia $E_\gamma + R$.

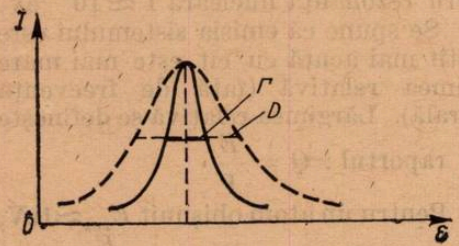


Fig. 3.
a) nucleul înaintea emisiei cuantei γ.

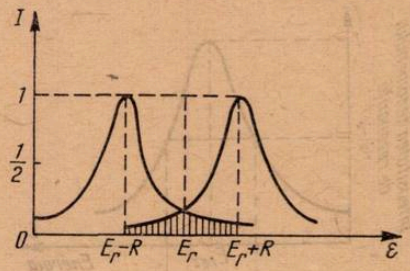


Fig. 4.
b) nucleul reculează la emisia cuantei γ în gaze.

Pentru producerea fenomenului de rezonanță trebuie ca cele două spectre să se suprapună măcar parțial. Rezonanța se produce numai atunci cînd parte din fotonii care cad pe țintă posedă o energie suficientă pentru a aduce sistemul în starea excitată B și în același timp pentru a-i comunica energia R.

Evident fenomenul scade în intensitate.

$$E'_\gamma = E_r + R$$

$$E_\gamma = E_r - R$$

După cum se observă, reculul produce o depărtare între cele două frecvențe de: $E'_\gamma - E_\gamma = E_r + R - E_r + R = 2R$. Condiția de suprapunere este $2R \ll \Gamma$. Această condiție se îndeplinește pentru tranzițiile optice, dar nu și pentru cele nucleare, deoarece R crește cu patratul energiei de tranziție: $R = \frac{E_r^2}{2Mc^2}$, M — masa nucleului emițător sau absorbant

$R \approx 10^{-3}$ eV($E \approx 10\,000$ eV) $R < E$,

dar $R \gg \Gamma$ căci $\Gamma \approx 10^{-11}$.

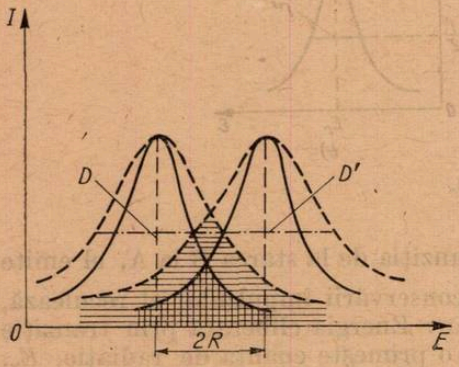


Fig. 5.
Suprafața hașurată crește cînd apare efectul Doppler

Deci nucleele reculante cum ar fi cele din gaze, lichide, nu pot rezona în acest caz. Situația însă se complică deoarece apare mișcarea termică. Dacă nucleele (sau atomii) sursei și ai absorbantului se găsesc în mișcare termică, atunci se produce o lărgire suplimentară a liniilor emise și absorbite, numită lărgime Dopplerianã (D) așa cum se reprezintă grafic (fig. 5).

Pentru tranzițiile optice energia de recul este mică în comparație cu lărgirea Dopplerianã, D, astfel că spectrul de emisie și de absorbție se suprapun și mai mult, îndeplinindu-se în condiții mai bune rezonanța,

Pentru tranzițiile nucleare, energia de recul R este comparabilă cu lărgirea Doppler, sau chiar mai mare, astfel încît condiția de rezonanță nu este îndeplinită totdeauna. Dacă am răci sursa și emițătorul, lărgirea Doppler se reduce, pentrucă mișcarea termică se încetinește, și prin aceasta se înrăutățește condiția de rezonanță. Dimpotrivă prin încălzirea la cîteva mii de grade se mărește porțiunea hașurată și deci condiția de producere a efectului este din ce în ce mai îndeplinită.

Mărirea temperaturii peste o anumită valoare, conduce totuși la dispariția fenomenului de rezonanță.

S-a pus problema studierii proceselor de rezonanță în gaze dense și chiar în solide, deoarece mișcarea termică în ele este mai redusă. În 1952 Dick a studiat teoretic posibilitatea lărgirii Doppler considerînd ciocnirile în gaze dense. El a găsit în afară de un spectru de emisie lărgit Doppler și o linie nedeplasată, azi denumită linia Mössbauer. Deoarece rezultatele experimentale nu au fost concludente, el nu s-a mai ocupat de această posibilitate.

În 1957 R. L. Mössbauer studia difuzia rezonantă, nucleară la Ir^{191}, cu raze γ de energie 129 KeV. Pentru această tranziție energia de recul a nucleului era $R = 0{,}5$ eV iar $D \approx 0{,}1$ eV la temperatura camerei. Prin urmare spectrul de emisie și absorbție, la temperatura camerei, se suprapun și difuzia se poate observa. Era de așteptat, conform celor știute pînă atunci, ca prin micșorarea temperaturii, lărgirea Doppler să se micșoreze și deci efectul să scadă în intensitate. În loc de aceasta, difuzia rezonantă s-a mărit. Prin experiențe din ce în ce mai precise R. L. Mössbauer s-a convins că nu este vorba de o eroare. Studiul aprofundat al fenomenului a dus la concluzia că rezonanța nucleară se produce fără recul. Esențialul constă în aceea că energia de recul, suficient de mare în comparație cu lărgimea rezonanței, este mică în comparație cu energia de legătură a atomilor și nucleelor în rețele. Prin emisia sau prin absorbția radiației, impulsul se transmite întregii rețele, și datorită masei mari a rețelei ca și a faptului că există mai multe direcții posibile de recul (datorită emisiei sau absorbției celorlalte sisteme), ele se compensează, și fenomenul de rezonanță are loc. Rețeaua nu permite mișcări de translație ceea ce implică dispariția efectului Doppler. Există numai oscilații, care își micșorează amplitudinea prin răcire. *Deci efectul Mössbauer reprezintă fenomenul de rezonanță nucleară fără recul.* În acest caz spectrele de emisie și de absorbție coincid, și ori cît de mică ar fi lărgimea rezonanței, fenomenul are loc îndată ce sursa emite radiații fără recul și absorbantul le primește de asemenea fără recul. Acest fapt conferă efectului marea lui importanță, deoarece rezonanța este atît de acută $\Gamma \approx 10^{-15}$, încît o influență oricît de mică, de exemplu $\frac{1}{16}$ din energia sistemului poate provoca o abatere detectabilă de la rezonanță.

Pentru a restabili condiția de rezonanță, trebuie să compensăm această scădere a energiei, printr-o deplasare, printr-o mișcare continuă, uniformă a absorbantului în raport cu emițătorul sau invers. Aceasta produce o lărgire Doppler, care schimbă frecvența și deci energia E_γ a ra-

zelor γ, suficientă ca să se restabilească rezonanța. Emițătorul avînd o energie mai mică, prin deplasare este dus la aceeași frecvență ca și absorbantul.

Cum se folosește acest fenomen?

Aparatele necesare folosirii efectului Mössbauer nu sînt de loc costisitoare, iar rezultatele sale pot fi ușor interpretate. Experiențele de rezonanță cu razele γ se fac pe calea măsurării intensității razelor γ împrăș-

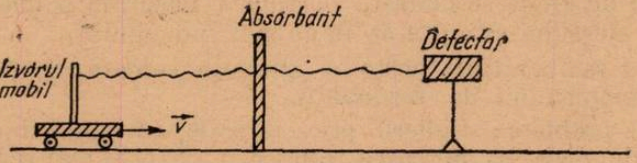


Fig. 6

tiate (difuzia rezonantă) sau prin determinarea intensității fascicolului de raze γ care se micșorează datorită absorbției rezonante. Al doilea mod este mai larg utilizat; aproape toate lucrările de efect Mössbauer s-au realizat prin măsurarea absorbției radiației rezonante. Motivul este că efectul este mult mai intens, iar geometria sistemului este mai simplă.

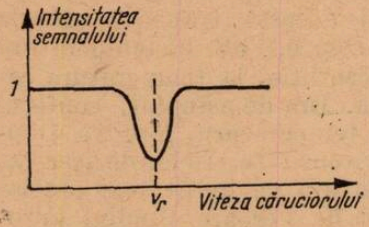


Fig. 7

Schema de bază a experienței Mössbauer și rezultatul tipic, sînt următoarele: (fig. 6 și fig. 7)

Detectorul poate fi un fotomultiplicator cu scintilație, sau un numărător. El dă intensitatea, frecvența evenimentelor, în funcție de viteza de deplasare a căruciorului.

Izvorul se deplasează în raport cu absorbantul cu viteza v (în multe experiențe este mai comod să mișcăm absorbantul). Razele γ primesc prin mișcare variația de energie Dopplerianã:

$$\Delta = \frac{v}{c} E \quad (E \text{ energ. razelor } \gamma)$$

Viteza se socotește pozitivă dacă izvorul se mișcă spre absorbant. În experiențele reale, spectrele de energie, de emisie și de absorbție nu au niciodată lărgimea naturală, ci sînt mult mai complicate.

Aplicații

O aplicație care demonstrează marea sensibilitate a efectului Mössbauer este măsurarea influenței cîmpului gravitațional al pămîntului asupra radiațiilor.

Această influență este cunoscută sub denumirea de deplasarea spre roșu a energiei fotonilor. Micșorîndu-se frecvența fotonilor γ aceștia vor avea o energie mai mică, care tinde spre energia radiațiilor infraroșii, radiații cu energia cea mai mică din spectru. Deplasarea spre roșu a liniilor spectrale (a frecvențelor de emisie) în cîmpul gravitațional a fost prezisă de A. Einstein în 1911. Ea a fost demonstrată convingător de doi fizicieni de la Universitatea Harward din Statele Unite: Rebke și Paund.

Să vedem cum descreşte frecvenţa radiaţiei emise, care trece prin cîmpul gravitaţional. Pentru aceasta să considerăm o sursă de radiaţie în repaos în sistemul K_0, care însă se mişcă cu viteza $v = \beta . c$.

Deoarece izvorul de radiaţie emite oscilaţii de o frecvenţă $\omega = \frac{2\pi}{T}$, rezultă că el poate servi ca ceas; poate măsura intervalul dintre 2 evenimente prin numărul de oscilaţii complete efectuate. Dacă timpul scurs între producerea a două evenimente, măsurat în K_0, este egal cu t_0 (timpul propriu) atunci timpul măsurat în sistemul laboratorului K_{lab}, între aceste două evenimente, va fi conform cinematicii relativiste egal cu:

$$t_{lab} = \frac{t_0}{(1 - \beta^2)^{1/2}} \text{ (ecuaţia de dilataţie a timpului)} \qquad (1)$$

Dacă izvorul este în repaos în K_0 şi emite o radiaţie cu frecvenţa ω_0, atunci frecvenţa radiaţiei în sistemul K_{lab}:

$$\omega_{lab} = \omega_0 \frac{(1 - \beta^2)^{1/2}}{1 - \beta \cos \alpha_{lab}} = \omega_0 \frac{1 - \beta \cos \alpha_0}{(1 - \beta^2)^{1/2}} \qquad (2)$$

În aceste expresii pentru deplasarea Dopplerianã, α_0 este unghiul dintre direcţia de emisie a fotonului şi viteza v, măsurat în sistemul K_0, iar α_{lab} este acelaşi unghi, măsurat în sistemul K_{lab}. Pentru viteze mici, $v \ll c$, $\beta \ll 1$, expresiile (1) şi (2) se pot dezvolta în serie de puteri şi ne oprim la termenii de ordinul II:

$$(1') \qquad t_{lab} \cong t_0 \left(1 + \frac{\beta^2}{2}\right)$$

$$(2') \qquad \omega_{lab} \cong \omega_0 \left(1 - \frac{\beta^2}{2} + \beta \cos \alpha_{lab}\right),$$

În particular dacă considerăm un izvor situat la distanţa R faţă de centrul unui disc care se roteşte cu viteza unghiulară Ω, atunci $\alpha_{lab} = 90°$ şi:

$$(2'') \qquad \omega_{lab} \cong \omega_0 \left(1 - \frac{\beta^2}{2}\right)$$

Cum $v = R\Omega$ şi $\beta^2 = \frac{\Omega^2 R^2}{c^2}$

atunci:

$$(3) \qquad \omega_{lab} = \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{R^2\Omega^2}{c^2}\right)$$

Deci observatorul fixat în centrul discului, dar imobil legat de K_{lab}, observă o schimbare a frecvenţei deoarece izvorul efectuează o mişcare transversală.

Einstein a arătat că deplasarea frecvenţei se poate deduce şi printr-un alt raţionament; şi anume se poate presupune că discul se află în repaus, dar că izvorul se găseşte la alt potenţial gravitaţional în comparaţie cu observatorul.

În acest caz forța centrifugă $\vec{F}_{cf}$ se interpretează ca forță de gravitație. Energia potențială a sursei este egală cu lucrul mecanic efectuat împotriva forței gravitaționale, pentru deplasarea unității de masă pînă în centru :

$$L = \vec{F}_{cf} \cdot \vec{R} = \frac{1}{2} \Omega^2 R^2 \tag{4}$$

unde $\frac{1}{2}$ apare din faptul că $\vec{F}_{cf}$ variază de la 0 la F_{cf}, iar semnul minus deoarece forța are sens contrar cu creșterea razei. Formula (3) devine :

$$\omega_{lab} \cong \omega_0 \left(1 + \frac{L}{c^2}\right) \tag{3'}$$

formulă postulată de Einstein în general, pentru toate cazurile în care observatorul și izvorul (ceasul) se găsesc în puncte cu diferite energii potențiale. Principiul echivalenței, afirmă că este indiferent dacă corpul se află într-un potențial gravitațional, sau într-o mișcare uniform accelerată. Dacă se verifică relația (3') obținem și o confirmare pentru acest principiu al echivalenței.

Această influență se exercită asupra particulelor care au masă, și deoarece și fotonul a fost influențat de prezența cîmpului gravitațional, înseamnă că și el are masă.

De aceea Paund a numit experiențele de deplasare spre roșu în laboratoarele terestre, experiențe de determinare a greutății aparente a fotonului. „Aparentă" deoarece această masă apare numai în mișcare, în repaos masa fotonului este nulă.

Prin deplasarea fotonului de-a lungul unei linii de cîmp gravitațional, de la energia potențială 0, la punctul cu energie potențială specifică L, particula de masă m capătă energia $\varepsilon = mL$. Dar această energie cîștigată : $\varepsilon = \frac{\hbar\omega}{c^2} \cdot L$ unde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Deci :

$$m_{fot} = \frac{\hbar\,\omega_0}{c^2} = \frac{E}{c^2} \tag{4}$$

Dacă izvorul razelor γ rezonante este situat în cîmpul gravitațional la înălțimea h dedesubtul absorbantului, atunci cuanta de energie γ, care pleacă de la sursă cu energia, E, va ajunge la absorbant cu o energie micșorată : $E' = E - \frac{\hbar\omega}{c^2} L$, unde $L = g \cdot h$, dacă $h \ll R$ pămîntului.

Fotonul emis de acest izvor în direcția absorbantului va suferi o deplasare spre roșu.

Mărimea relativă, corespunzătoare variației de energie a fotonului este :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{E - E'}{E} = \frac{\omega_{lab} - \omega_0}{\omega_0} = \frac{gh}{c^2} \approx 1{,}09 \cdot 10^{-18} \cdot h \text{ (cm)}.$$

Trebuie precizat că aceste considerații au fost făcute în ipoteza că deși în cele două puncte cîmpul gravific este diferit, totuși energia nivelelor nucleare nu se schimbă, ceea ce este admisibil, dat fiind că inter-

acția dintre nucleoni este mult mai puternică decît interacția cu cîmpul gravitațional.

Pentru a verifica existența deplasării spre roșu, deci a masei aparente a fotonului și în ultimă instanță a principiului echivalenței, trebuie să arătăm că valoarea teoretică a deplasării relative, determinată pe baza acestor principii, coincide cu valoarea experimentală. Pentru a măsura această valoare extrem de mică:

$$\frac{\Delta E}{E} = 1{,}09 \cdot 10^{-18} \cdot h \text{ (cm)}$$

avem la dispoziție un instrument puternic : efectul Mössbauer. Experiența este foarte simplă principial. Izvorul rezonant se așează la o distanță h de absorbant și pe calea măsurătorii spectrului Mossbauer se determină deplasarea relativă $\left(\frac{E\Delta}{E}\right)$ a energiei fotonilor. Ca izvor de radiații se alege Fe^{57} pentru care $Q = 3 \cdot 10^{15}$. Pentru o înălțime de $h = 1\,000$ cm, este necesară măsurarea unei variații de energie de 10^{-3} din lărgimea liniei emise, lucru care a fost realizat de cei doi savanți americani în 1960. Rezultatul acestei experiențe a fost pozitiv. Verificarea s-a făcut printr-o experiență puțin diferită de aceasta. Pe un disc se pun izvorul și absorbantul la distanțele respectiv R_e și R_a de centru, nu pe aceeași rază, căci efectul mișcării de translație liniară (linia punctată) este nul, deoarece cîmpul gravitațional depinde numai de distanța de la centrul de rotație, el fiind echivalent cu mișcarea accelerată radial.

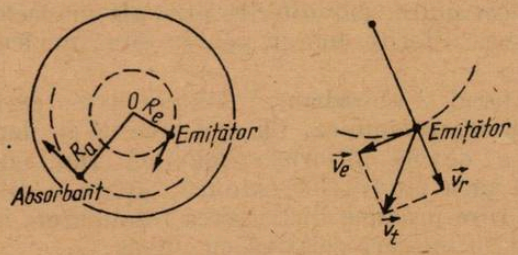


Fig. 8

$$\vec{v}_t = \vec{v}_a + \vec{v}_r$$

În acest caz conform formulei (3′):

$$\frac{E_e - E_a}{E_e} = \frac{\Omega^2}{2c^2}(R_a^2 - R_e^2) \qquad (6)$$

Grupul din Harwell (Hay, Schiffer, Cranshau, Egelstaff) a demonstrat tot în 1960 că formula (6) se verifică.

Aceste două experiențe demonstrează că principiul echivalenței se verifică cu o precizie de 5%.

Aplicaţie în chimie : deplasarea izomeră

Pentru a înţelege aplicarea efectului Mössbauer în chimie trebuie să vedem întîi în ce mod învelişul electronic poate afecta energiile nucleelor care absorb sau emit.

Dacă nucleul ar fi o sarcină punctuală, schimbările în distribuţia electronilor nu ar afecta energiile radiaţiilor, emise sau absorbite, deoarece efectul sarcinii electrice asupra nucleului excitat şi asupra stării fundamentale a nucleului ar fi acelaşi, astfel că diferenţa între nivelele de energie rămîne neschimbată.

Însă sarcina electrică a nucleului, este şi ea distribuită în spaţiu. Raza distribuţiei sarcinii electrice a nucleului într-o stare excitată va fi uşor diferită de raza ei în stare fundamentală.

Această schimbare a razei nucleului se produce la adăugarea unuia sau mai multor neutroni, situaţie întîlnită la diferiţi izotopi.

Astfel se explică de ce, în spectroscopia nucleară, liniile spectrale au o structură care lipseşte din spectrul fiecărui izotop separat.

Schimbarea razei nucleului se produce şi atunci cînd numărul de nucleoni nu se schimbă, dar nucleul trece dintr-o stare în alta sub influenţa factorilor externi.

Deplasarea corespunzătoare a nivelelor energetice poartă numele de deplasare izomeră.

Deplasarea izomeră a fost studiată cu ajutorul efectului Mössbauer, iar studiul ei poate da multe rezultate valoroase pentru fizica nucleară, a corpului solid, etc.

Schimbarea interacţiei electrostatice dintre nucleu şi învelişul electronic produce aceleaşi deplasări energetice atomice şi nucleare ale nivelelor. Metodele de măsurare sînt însă deosebite. Deoarece izotopii au aceleaşi învelişuri electronice, dar diferite raze ale nucleelor, una şi aceeaşi tranziţie poate avea diferite energii pentru două nuclee care se găsesc în stări diferite.

Dacă emiţătorul şi absorbantul dintr-o experienţă Mössbauer sînt ambele în aceeaşi stare chimică, nu e nevoie să le deplasăm unul faţă de altul pentru a obţine absorbţie maximă. Dar cînd absorbantul şi emiţătorul diferă prin natura lor chimică, apare o diferenţă în energia de tranziţie, ΔE, care produce distrugerea rezonanţei ; iar aceasta trebuie compensată printr-o mişcare relativă cu viteza:

$$v = c \cdot \frac{\Delta E}{E}$$

Cantitatea ΔE se mai numeşte deplasare chimică a liniei spectrale Mössbuer.

Prima deplasare izomeră a fost studiată de A. C. Kistner şi A. W. Sunyar la laboratorul naţional din Brookhaven pentru Fe^{57}. El a studiat spectrul Mössbauer folosind Fe^{57} în oţel nichelat ca emiţător, şi Fe^{57} din Fe_2O_3 ca absorbant.

Diferenţele între densităţile electronilor din jurul nucleelor la absorbant şi emiţător se manifestă prin diferite valori ale energiei de rezonanţă. Spectrul Mössbauer care s-a obţinut în cazul tetraclorurii de staniu ($SnCl_4$) ca absorbant, şi staniul metalic ca emiţător este următorul: (fig. 9)

Faptul că absorbantul trebuie să se îndepărteze de emițător pentru a obține absorbția maximă (deci pentru rezonanța nucleară) ne arată că densitatea electronilor din apropierea nucleului, este mai scăzută pentru $SnCl_4$. Energia scăzută a nucleului de Sn din molecula $SnCl_4$ rezultă din faptul că Cl este parțial ionic legat de Sn, ca în NaCl. Astfel pentru Sn există tendința de a pierde electroni, devenind ceva între Sn și Sn^{++++} în timp ce, cei 4 atomi de Cl cîștigă fiecare cîte un electron, devenind mai asemănători cu Cl^-. Aceasta produce descreșterea concentrației electronilor de lîngă nucleu, deoarece cei 4 electroni exteriori se comportă 25% ca un electron (s) iar 75% ca un electron (p): fenomen cunoscut ca hibridizarea ($s\,p^2$) a legăturii chimice. Deci Snβ nu este în întregime covalent în legăturile sale chimice. Studiile asupra compușilor de Sn arată o corelație regulată între gradul de legătură ionică și deplasarea Mössbauer.

Să arătăm influența sarcinilor electrice asupra nivelelor energetice ale nucleului. Cînd sarcinile din interiorul nucleului nu sînt distribuite uniform, complet simetric, nucleul va avea un moment electric de cuadripol.

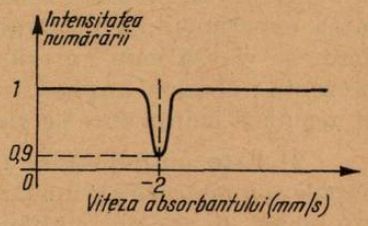


Fig. 9

Interacția acestei distribuții de sarcină nucleară uniformă, cu un cîmp electric neomogen, duce la mici deplasări în energia nucleelor. Cîmpul electric neomogen este produs tocmai de electronii apropiați de nucleu. Deplasarea nivelelor energetice și deci a liniilor spectrale depinde de orientarea relativă a nucleului și a cîmpului. Prezența unui moment electric cuadripolar produce despicarea nivelului fundamental în cîteva nivele apropiate spațial. Numărul subnivelelor depinde de valoarea cuantică a spinului nucleului, și se manifestă prin apariția unor linii spectrale suplimentare (date de tranziția rezonante între nivelele permise).

Pentru a vedea importanța determinării momentului de cuadripol să considerăm compușii de tipul $Sn\,X_4$, unde X este un atom cu valență proprie. Spectrul Mössbauer al cîtorva compuși este următorul: (fig. 10)

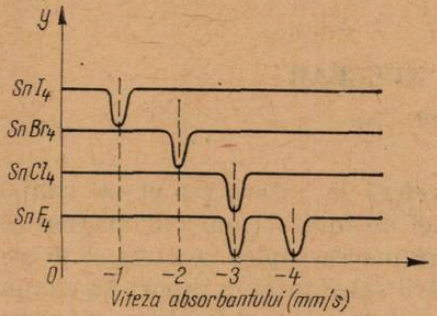


Fig. 10

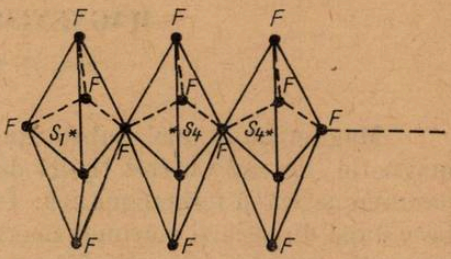


Fig. 11

De observat că numai compusul SnF_4 prezintă o despicare de cuadripol. Este un dublet deoarece la Sn^{119} momentul electric de cuadripol interacționează cu cîmpul magnetic care înconjură atomii de F.

Această despicare arată că nu toate legăturile Sn — F din SnF_4 sînt echivalente unele cu altele. Acest fapt arată că SnF_4 are forma unui lanț de polimeri, fapt constatat deja.

Spectroscopia Mössbauer (difuzia rezonantă a radiațiilor) poate de asemenea să dea și informații cantitative.

Alte aplicații

1) Tehnica Mössbauer poate fi folosită la încercările mineralelor. Dacă avem o rocă simplă, necunoscută, putem determina dacă în aceasta se găsesc urme extrem de slabe din elementul chimic din care sînt construiți emițătorul și detectorul.

Acesta se plasează între cele două sisteme rezonante. Dacă intensitatea experimentală măsurată de detector este afectată, (are loc o scădere a ei așa cum am văzut), înseamnă că rezonanța Mössbauer este prezentă; aceasta implică faptul că roca conține cel puțin cîțiva nuclei ai aceluiași izotop care se găsește și în sursa de cuante γ.

2) Este posibil să se observe deplasarea extrem de înceată între părțile componente ale unei mașini, a pereților unei clădiri față de pămînt sau chiar, de ce nu, a diferitelor părți ale pămîntului, unele față de altele.

3) Acest efect poate fi folosit și la determinarea precisă a variațiilor de temperatură în domeniul temperaturilor scăzute, aproape 10^{-3} grade.

La temperatura camerei, probabilitatea ca nucleul să fie în vreuna din substările despicate este aceeași pentru toate substările. La temperaturi scăzute, aproape de 0°K, probabilitatea este mult mai mare pentru un subnivel inferior decît pentru unul superior. Rezultă că raportul dintre numerele de tranziție între diferitele subnivele va depinde acum puternic de temperatură. Există deci posibilitatea de a măsura temperatura urmărind variațiile proprii ale spectrului Mössbauer.

MAGNETISMUL NUCLEAR

prof. *R. BĂRBOIU* Iași

Magnetismul unei substanțe se referă la interacția ei cu cîmpul magnetic. Se cunosc trei tipuri de astfel de interacțiuni: diamagnetică, paramagnetică și feromagnerică. În scară macroscopică, acestea se deosebesc după direcția și mărimea magnetizării substanței în raport cu cîmpul magnetic exterior. Cauzele diferențelor dintre cele trei feluri de magnetizări, se găsesc considerînd interacția cîmpului magnetic cu substanța la scara atomilor și moleculelor. Interacțiile cîmpului magnetic cu învelișurile electronice ale atomilor constituie așa numitul magnetism electronic, iar interacțiile cîmpului magnetic cu nucleele atomilor constituie magnetismul nuclear.

I. Momentele magnetice ale nucleonilor şi ale nucleelor atomice

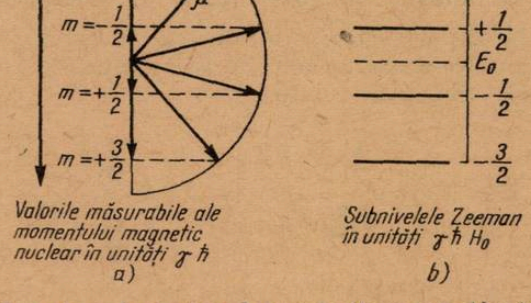
Magnetismul nuclear se manifestă la substanţele ale căror nuclee au momentul de spin nenul. Acest lucru poate fi explicat, deocamdată numai calitativ, prin momentele magnetice nenule ale nucleonilor. Astfel protonii şi neutronii posedă momente de spin şi momente magnetice de spin nenule. Legătura dintre aceste momente nu mai este cea din magnetismul electronic. Astfel, electronul al cărui moment de spin este $\frac{\hbar}{2}$ are un moment magnetic de spin egal cu $\frac{e\hbar}{2m_e \cdot c}$. Această cantitate reprezintă unitatea în magnetismul electronic, purtînd numele de magneton Bohr-Procopiu (μ_B).

În magnetismul nuclear se foloseşte ca unitate magnetonul nuclear (μ_{nucl}) care este dat de relaţia: $\frac{e\hbar}{2 \cdot m_p \cdot c}$ şi care, prin analogie cu cazul electronului, ar trebui să fie chiar momentul magnetic al protonului.

În ceea ce priveşte neutronul, care este lipsit de sarcină electrică, ar trebui să admitem în mod firesc că nu are moment magnetic. În realitate experienţa indică că momentul magnetic al protonului μ_p este de aproape trei ori mai mare ca magnetonul nuclear ($\mu_p = 2{,}792 \cdot \mu_{nucl}$), iar momentul magnetic al neutronului este diferit de zero şi egal cu: $\mu_n = -1{,}9129 \cdot \mu_{nucl}$.

Această discordanţă este explicată deocamdată numai calitativ prin considerarea interacţiilor nucleare specifice, care se prezintă ca schimburi de particule de natură specială-mezoni.

Momentul magnetic al unui nucleu. Să considerăm un nucleu, de spin nuclear $I \neq 0$. Componenta cea mai mare, observabilă, a momentului mecanic de spin nuclear este $I\hbar$, iar vectorul moment magnetic total va fi $\vec{\mu} = \gamma \cdot \hbar \cdot \vec{I}$ unde γ e raportul giromagnetic al nucleului respectiv. Mărimea momentului magnetic va fi conform regulilor mecanicii cuantice egală cu: $\mu = \gamma\hbar\sqrt{I(I+1)}$. Dacă nucleul respectiv se găseşte într-un



cîmp magnetic H_0, atunci vectorul moment magnetic total poate avea $2I+1$ direcţii, orientate astfel ca proiecţiile lor pe cîmp să fie $\gamma\hbar m$, cu $m = I, I-1 \ldots (I-1), -I$. (În fig. 1 este ilustrat cazul $I = \frac{3}{2}$).

În cazul nucleelor complexe formate din mai mulți protoni și neutroni, ar fi natural să presupunem că atît numărul de spin nuclear I, cît și momentul magnetic μ, respectă legea aditivității. Se constată că această lege este valabilă numai pentru spinul nuclear. Chiar cel mai simplu nucleu, deutonul, format dintr-un proton ($I = 1/2$) și un neutron ($I = 1/2$), are numărul de spin egal cu 1 (ceea ce arată că orientarea momentelor mecanice ale protonului și neutronului în deuton, este paralelă); pe cînd momentul magnetic rezultant nu este exact suma algebrică a momentelor magnetice ale protonului și neutronului:

$$\mu_{H1}^2 - (\mu_p + \mu_n) = -0{,}022 \cdot \mu_{\text{nucl}}.$$

Se observă că pentru determinarea momentului magnetic al unui nucleu complex, este necesară cunoașterea atît a numărului de spin nuclear I cît și a raportului giromagnetic γ al nucleului respectiv. Primul se determină din structura hiperfină a spectrului optic, iar al doilea prin metode de rezonanță magnetică

II. Proprietățile magnetice ale ansamblelor de nuclee.

Paramagnetismul nuclear. Pentru o substanță ale cărei nuclee au spin nuclear $I \neq 0$ se poate găsi, atît teoretic cît și experimental, că prezintă o susceptibilitate paramagnetică nucleară măsurabilă. Să găsim expresia lui χ_n. Presupunem că substanța se află într-un cîmp magnetic constant $\vec{H}_0$. După cum s-a mai spus, conform legilor cuantice, vectorul moment magnetic total al unui nucleu de spin I poate avea $(2I + 1)$ direcții, fiecăreia corespunzîndu-i un număr cuantic m. Fiecărei valori a numărului cuantic magnetic m, îi corespunde un subnivel energetic sau altfel spus, cîmpul magnetic produce o despicare a nivelului energetic fundamental E_0 al nucleului, în $(2I+1)$ subnivele, egal distanțate cu $\gamma\hbar H_0$ (vezi și fig. 1 b.) și ale căror energii sînt de forma:

$$\varepsilon_m = E_0 + E_m = E_0 - \gamma\hbar m H_0$$

Conform statisticii Boltzman populațiile P_m ale acestor subnivele sînt proporționale cu:

$$P_m \sim e^{-\frac{\varepsilon_m}{KT}} = e^{-\frac{E_0}{KT}} \cdot e^{\frac{\gamma\hbar m H_0}{KT}} = k \cdot e^{\frac{\gamma\hbar m H_0}{KT}}.$$

Deoarece vectorul moment magnetic total al unui nucleu, poate avea $2I + 1$ direcții în raport cu $\vec{H}_0$, momentul magnetic rezultant pentru ansamblul de N nuclee dintr-un cm³ de substanță, se va obține prin medierea după toate direcțiile , adică:

$$M = N \cdot \gamma\hbar \frac{\sum_{m=-I}^{I} m \cdot P_m}{\sum_m P_m} = N\gamma\hbar \frac{\sum_m m \cdot e^{\frac{\gamma\hbar m H_0}{KT}}}{\sum_m e^{\frac{\gamma\hbar m H_0}{KT}}}$$

În magnetismul nuclear $\frac{\gamma\hbar m H_0}{KT}$ e foarte mic și deci se poate face aproximația:

$$e^{\frac{\gamma\hbar m H_0}{KT}} \simeq 1 + \frac{\gamma\hbar m H_0}{KT}$$

Cu aceasta și după efectuarea calculelor se obține pentru M, care este chiar magnetizarea substanței, expresia :

$$M = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3KT} H_0 = \chi_n \cdot H_0$$

Se observă că expresia susceptibilității paramagnetice nucleare :

$$\chi_n = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3KT}$$

respectă legea Curie din paramagnetismul electronic, deoarece $\chi_n \sim \frac{1}{T}$.

De asemeni se mai observă că χ_n este proporțională cu: $\gamma^2\hbar^2 I(I+1)$ adică cu pătratul mărimii momentului magnetic al nucleului, $\mu = \gamma\hbar\sqrt{I(I+1)}$.

Deoarece oridinul de mărime al momentelor magnetice nucleare este de $10^3 - 10^4$ ori mai mic decît al celor electronice, rezultă că susceptibilitățile nucleare vor fi de $10^6 - 10^8$ ori mai mici decît cele electronice. De exemplu susceptibilitatea paramagnetică protonică a apei la temperatura camerei este de ordinul 3.10^{-10} u CGSe.m.

I. G. Dorfman a fost primul care a preconizat că în corpurile solide reale se poate observa paramagnetismul nuclear. Pentru aceasta este necesar să se compenseze diamagnetismul învelișului electronic

În virtutea faptului că susceptibilitatea diamagnetică nu depinde de temperatură, iar susceptibilitatea paramagnetică crește foarte puternic cu scăderea temperaturii, se produce în unele substanțe, la temperatura heliului lichid, fenomenul amintit.

P. G. Lazarev și *V. Șubnicov* au pus în evidență încă din 1937 paramagnetismul nuclear la hidrogen solid. Ei au determinat magnetizarea statică prin metoda *Gouy* de la 1,76°K la 4,22°K. Contribuția diamagnetismului electronic care nu depinde de temperatură, a fost explicitată prin variația temperaturii. Experiența a permis aflarea momentului magnetic al protonului cu o precizie de 10%.

Diamagnetismul și feromagnetismul nuclear. Diamagnetismul electronic caracterizează substanțele la care atomii, ionii sau moleculele posedă moment magnetic nul. Macroscopic aceste substanțe se magnetizează foarte slab și în sens opus cîmpului magnetizant. Cauza acestui fenomen constă în apariția, datorită acțiunii de inducție a cîmpului magnetic asupra învelișului electronic, a unor curenți moleculari care la fel ca în cazul legii lui *Lenz*, creează un cîmp magnetic propriu, opus primului cîmp magnetic. O analogie între diamagnetismul nuclear și cel electronic este greu de stabilit. În diamagnetismul electronic este stabilită teoretic expresia susceptibilității diamagnetice :

$$\chi_D = -\frac{Ne^2}{6m_e c^2} \cdot \sum_{n=1}^{z} \overline{r}_e^2$$

unde $\overline{r}_e^2$ este media în timp a pătratului proiecției razei orbitei electronice pe un plan perpendicular pe cîmpul magnetic. Expresia dă pentru susceptibilitatea diamagnetică electronică valori de ordinul a10^{-6} u CGSe.m., care corespund experienței.

Încercînd folosirea acestei expresii pentru calculul susceptibilității diamagnetice nucleare, înlocuind m_e cu m_p și r_e cu r_n raza nucleului, se obțin valori mai mici de 10^{-19} u CGSe·m. ceea ce practic nu poate fi sesizat. Fenomenul de feromagnetism nuclear ar apărea la temperaturi la care energia termică KT ar fi comparabilă cu energia de interacție dintre spinii nucleari. În magnetismul nuclear lipsesc interacțiile puternice de volum, de natură electrostatică, adică interacțiile caracteristice feromagnetismului electronic.

Datorită valorilor mici ale momentelor magnetice nucleare, interacțiile dintre ele, ar trebui să aibă loc la temperaturi de ordinul a $10^{-7}°K$ pentru ca să se manifeste feromagnetismul nuclear. Ori aceasta este imposibil de realizat experimental în prezent.

Concluzii

Dintre fenomenele de magnetism nuclear nu se poate pune în evidență, în condițiile tehnicii actuale, decît paramagnetismul nuclear condiționat de prezența spinilor nucleari. Paramagnetismul nuclear de tip orbital, analog celui electronic, este neglijabil datorită mărimii infime a mișcării orbitale a nucleonilor.

Dintre fenomenele de magnetism nuclear cea mai importantă aplicație practică o are influența învelișului electronic asupra factorului giromagnetic γ al nucleului. Această influență este măsurată prin metode de rezonanță magnetică ultrasensibile și cunoașterea ei permite detectarea legăturilor chimice în care apara diverși atomi ca hidrogenul, florul, carbonul, oxigenul etc. Acesta este domeniul spectroscopiei magnetice nucleare, larg utilizată în chimie, fizică, biologie, farmacie, etc.

BIBLIOGRAFIE

1. *S. V. Vonsovschi*, Teoria modernă a magnetismului, București, 1956.
2. *A. Abragam*, Iadernîi magnetizm, Oxford, Moskva, 1963.
3. *Th. V. Ionescu*, Electricitatea, București, 1963.
4. *L. F. Bates*, Modern magnetism, Cambridge, 1963.

TRANSFORMĂRI DE FAZĂ

Asist. *ELEONORA CIOBANU* Institutul Pedagogic Constanța

1. Transformări de fază de genul I și II

Faza reprezintă totalitatea părților omogene dintr-un sistem termodinamic care, în lipsa forțelor exterioare, nu prezintă suprafețe de separație și nu se deosebesc prin proprietăți și compoziție. Deci într-o fază, parametrii de stare sînt aceeași în toate elementele de volum ale căror dimensiuni sînt mari în comparație cu distanțele dintre atomi. Astfel de exemplu un amestec de gaze este o fază, dacă amestecul prezintă aceeași concentrație în tot volumul.

Una și aceeași substanță se poate afla în echilibru, fie într-o fază, fie în cîteva faze simultan, în funcție de condițiile exterioare.

Trecerea unei substanțe dintr-o fază în alta poartă numele de transformare de fază.

Transformările de fază sînt de două genuri:

— *Transformările de fază de genul I* sînt însoțite de variația bruscă a energiei interne și a densității. Aceste transformări sînt însoțite de un schimb de căldură între substanță și mediu, care reprezintă căldura latentă de transformare. Astfel de transformări de genul I sînt: transformările de stare de agregare, transformările stărilor alotropice ale cristalelor și altele.

— *Transformările de fază de genul II* sînt însoțite de variația bruscă a căldurii specifice și a coeficientului de dilatare. O astfel de transformare este trecerea heliului lichid în stare de superfluiditate. La o temperatură joasă $T = 2{,}2°K$ și la presiune normală, în $_2He^4$ se produce așa numita transformare λ: trecerea heliului lichid I în heliu II. La creșterea presiunii, temperatura transformării λ scade. Superfluiditatea care apare la heliul II lichid, este fenomenul de dispariție a vîscozității la scurgerea lui prin tuburi capilare foarte înguste (cu raza $\approx 10^{-5}$cm.). În acest caz coeficientul de vîscozitate devine mai mic de 10^{-11} poise. O altă transformare de fază de genul II este trecerea, la punctul Curie, a substanțelor feromagnetice în substanțe paramagnetice.

Temperatura la care se produce trecerea unei substanțe dintr-o fază în alta poartă numele de temperatură de transformare. Temperaturile de transformare de genul I sînt: temperatura de topire, temperatura de fierbere și temperatura de sublimare. Aceste temperaturi depind de presiunea la care se produce transformarea. Valoarea temperaturii de transformare la presiune normală, reprezintă punctul de transformare. Astfel, punctul de topire, de fierbere și de sublimare sînt caracteristicile unei substanțe în stare pură și se găsesc în tabele.

La transformările de genul I temperatura rămîne constantă în timpul transformării (dacă presiunea se menține constantă) și se produc variații ale volumului și entropiei. Temperatura rămînînd constantă, au loc schimburi de căldură între substanță și mediul exterior. Schimbul de căldură suferit de unitatea de masă a corpului în timpul transformării poartă numele de căldură latentă de transformare. Astfel se definesc căldurile latente de topire (solidificare), de fierbere (condensare) și de sublimare.

Reprezentarea grafică a schimbului de căldură între corp și mediul exterior, pentru o transformare care se produce cu absorbție de căldură, este dată în figura 1.

Q_2 — schimbul de căldură (cantitatea de căldură absorbită). Q_1 — — cantitatea de căldură absorbită pînă la începutul transformării. $Q_2 - Q_1 = \Delta Q$ — cantitatea totală de căldură absorbită în timpul transformării.

$$\Delta Q = m\lambda \tag{1}$$

— m este masa corpului

λ — este căldura latentă de transformare la temperatura de transformare T.

Explicarea absorbției căldurii latente într-o transformare de acest gen este simplă. Trecerea dintr-o fază cu o anumită densitate, într-o fază cu o densitate mai mică necesită o cantitate de energie, fie pentru distrugerea rețelei cristaline (cazul topirii), fie pentru învingerea coeziunii moleculare și creșterea spațiilor intermoleculare (cazul vaporizării). Se absoarbe

deci, sub formă de căldură, o cantitate de energie egală cu energia potențială de interacțiune a moleculelor. Căldura latentă totală absorbită fiind egală cu energia potențială a forțelor de coeziune, intensitatea mișcării termice a moleculelor nu se modifică, de aceea temperatura rămîne constantă în timpul transformării. Creșterea gradului de dezordine din sistem, prin aceste transformări, explică creșterea entropiei sistemului :

$$\Delta S = \frac{m\lambda}{T_t}$$

La transformările de fază inverse, creșterea coeziunii moleculare duce la scăderea energiei potențiale a moleculelor și la eliminarea unei

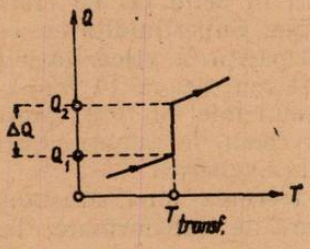


Fig. 1.

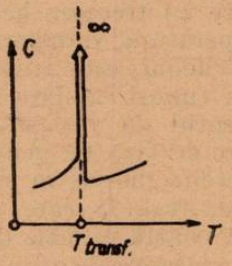


Fig. 2.

cantități de căldură ; dar energia cinetică medie a moleculelor rămînînd aceeași, temperatura rănîne constantă în timpul transformării. Acest fapt face ca în timpul transformărilor de genul I căldura specifică să devină infinită :

$$c_t = \lim \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} \right)_{T=T_t} = \infty$$

Spre deosebire de transformările de genul I, la transformările de genul II căldura specifică rămîne finită.

2. Echilibrul fazelor

Vom studia cazul particular al echilibrului între faza lichidă și gazoasă.

Gazul perfect este o limită idealizată a gazelor reale. Gazele reale au o comportare analoagă cu a gazelor perfecte la presiuni foarte mici și la temperaturi mari, nu însă și la presiuni mari sau la temperaturi mici.

Cunoscînd legea gazelor perfecte :

$$pv = RT \tag{2}$$

în care : p — este presiunea gazului ; v — volumul specific ; R — constanta specifică a gazului ; T — temperatura absolută. I. D. Van der Waals introduce corecțiile datorită interacțiunii moleculare și a volumului propriu al moleculelor și obține în 1862 ecuația de stare a gazelor reale.

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \tag{3}$$

în care a și b sînt constante care depinde de natura gazului.

Ecuația Van der Waals poate fi adusă la forma

$$pv^3 - v^2(RT + pb) + av - ab = 0 \qquad (4)$$

Această ecuație de gradul III are trei rădăcini pentru volumul specific v, la p și T constante. Pentru T mare, două rădăcini ale ecuației sînt imaginare, așa că pentru o valoare a presiunii p, corespunde o singură valoare reală a volumului v. Acest caz corespunde gazului perfect. Reprezentînd izotermele în sistemul de axe (p, v) se obțin hiperbole echilatere. Pentru T, mic, cele trei rădăcini sînt reale așa că la o valoare a presiunii p, corespund trei valori ale volumului specific v. Reprezentînd izotermele Van der Waals în această regiune, ele au un maxim și un minim (figura 3).

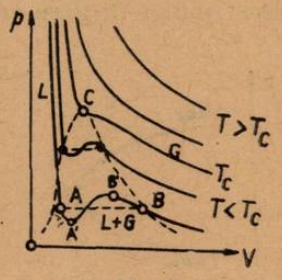


Fig. 3.

Izotermele experimentale, obținute prin comprimarea unui gaz (de exemplu CO_2), se deosebesc însă de cele teoretice. Astfel porțiunea AB în care ar trebui să apară maximul și minimul este experimental un segment de dreaptă. În această regiune se produce lichefierea gazului. Fenomenul se produce la o presiune numită tensiune de vapori a lichidului, care reprezintă presiunea vaporilor saturați ai lichidului la temperatura respectivă. Această regiune corespunde stării de echilibru între două faze : lichid și gaz.

Cu creșterea temperaturii lichefierea se produce la o presiune mai ridicată, ceea ce se explică prin creșterea tensiunii de vapori ai lichidului respectiv cu temperatura.

Se observă de asemenea că cu cît temperatura crește, regiunea AB se îngustează reducîndu-se, la o anumită temperatură, la un punct C. Este punctul critic, la care trecerea gazului în lichid se produce instantaneu.

Comparînd din nou izotermele experimentale cu izotermele Van der Waals trebuie arătat că deși în zona de echilibru între lichid și gaz nu se obține un maxim și un minim, totuși se pot realiza experimental regiunile AA′ și BB′. Astfel, prin încălzirea lentă a lichidului purificat (în lipsa oricăror centri de vaporizare) se obține porțiunea AA′ corespunzînd lichidului supraîncălzit. De asemenea în lipsa centrilor de condensare, vaporii pot fi comprimați la o presiune care întrece tensiunea de vapori la temperatura respectivă. Se obține astfel porțiunea BB′ corespunzînd stării vaporilor subrăciți. Ambele stări (lichid supraîncălzit și vapori subrăciți) sînt însă stări nestabile, se pot menține numai la perturbații foarte mici. Regiunea A′B′ este însă complet instabilă, ea nu poate fi realizată experimental.

3. Proprietățile punctului critic.

Analizînd din punct de vedere matematic punctul critic, observăm că el se bucură de cîteva proprietăți deosebite.

— Coordonatele punctului critic (p_c, v_c, T_c) verifică ecuația Van der Waals.

— Tangenta la izoterma T_c în punctul critic este orizontală. Deci :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=T_c} = 0 \qquad (5)$$

— Punctul critic este un punct de inflexiune, deci :

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \qquad (6)$$

Aceste trei proprietăţi ne permit să formăm un sistem de trei ecuaţii (4), (5), (6). Din rezolvarea acestui sistem se obţin parametrii critici (p_c, v_c, T_c) în funcţie de constantele a şi b introduse de Van der Waals. Cunoscînd din experienţă valorile critice, avem posibilitatea să aflăm constantele a şi b ale gazului.

Comportarea substanţei în jurul punctului critic dovedeşte că în acest punct dispare orice deosebire între vapori şi lichid. Să presupunem un sistem format din două faze în echilibru: lichid şi vaporii săi saturaţi. Reprezentăm grafic variaţia volumului specific cu temperatura, atît pentru vapori cît şi pentru lichid (figura 4). Creşterea temperaturii produce creşterea volumului lichidului, dar coeficientul de dilatare ne fiind constant (el creşte cu temperatura), curba va avea concavitatea în sus (AC).

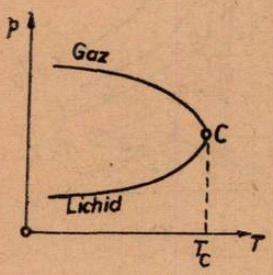


Fig. 4.

Creşterea temperaturii duce la creşterea numărului de molecule care ies din lichid, mărind densitatea vaporilor saturaţi. Ca urmare, volumul specific al vaporilor saturaţi scade (curba BC). Cele două curbe se întîlnesc în punctul de coordonate (v_c, T_c). Deci în punctul critic, volumul specific al lichidului şi al vaporilor saturaţi este acelaş. În acest punct dispare orice deosebire între lichid şi vapori.

Substanţa se află în stare de opalescenţă, deoarece mereu apar şi dispar centri de condensare în vapori. În această stare trecerea de la faza gazoasă la cea lichidă se face continuu, căldura latentă de vaporizare este nulă şi de asemena tensiunea superficială este nulă.

Valorile parametrilor critici diferă foarte mult în funcţie de natura substanţei, după cum reiese din tabelul de mai jos :

Substanţa	θ_c °C	p_c atm.
Azot	−147,1	33,5
Hidrogen	−239,9	12,80
Aer	−140,7	37,2
Heliu	−267,9	2,26
Oxigen	−118,8	49,7
Neon	−228,65	26,86
Radon	104	62
Clor	144	76,1
Apă	374,1	218,5
Bioxid de carbon	31,1	73

Tabel extras din: „Tables of physical and chemical constante" G. W. Kaye and T. H. Laby. Longmans, Green CO London. New-York. Toronto.

4. Ecuația Clausius — Clapeyron

La transformările de genul I temperatura de transformare depinde de presiune. Curba care exprimă această dependență în diferite transformări, reprezintă curba de echilibru pentru două faze ale unei substanțe Matematic această dependență se exprimă prin ecuația Clausius-Clapeyron.

Vom deduce pe cale termodinamică această ecuație într-un caz particular și anume cazul studiat mai sus al echilibrului între faza lichidă și gazoasă.

În domeniul trecerii gazului în stare lichidă în diagrama (p, V) izotermele sînt orizontale. Modificarea volumului se produce numai prin modificarea raportului între cantitatea de lichid și de gaz, dacă presiunea este constantă.

Pentru fiecare izotermă $T = \text{constant}$, dar tensiunea de vapori este diferită, deci $p = p(T)$.

Să considerăm două izoterme foarte apropiate T și $T + dT$ și ciclul ABCD reversibil. Izoterma AB reprezintă o destindere:

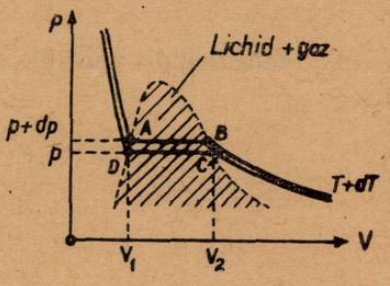


Fig. 5.

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

Lucrul mecanic efectuat în această destindere, măsurat prin aria suprafeței ABV_2V_1 este:

$$L_1 = (p + \mathrm{d}p)(V_2 - V_1) \tag{7}$$

Schimbul de căldură efectuat de masa m de substanță în timpul acestei transformări este:

$$Q_1 = m\lambda \tag{8}$$

unde λ este căldura latentă de transformare. Porțiunea BC poate fi considerată izocoră $\Delta V = 0$, așa că lucrul mecanic efectuat este nul. Izoterma CD reprezintă o comprimare în timpul căreia se consumă lucrul mecanic:

$$L_2 = -p(V_2 - V_1) \tag{9}$$

egal cu aria suprafeței CDV_1V_2.

Porțiunea DA a ciclului poate fi considerată de asemenea izocoră așa că lucrul mecanic este nul.

Ciclul fiind considerat reversibil, randamentul lui este egal cu randamentul ciclului Carnot, adică:

$$\eta = \frac{T + \mathrm{d}T - T}{T + \mathrm{d}T} \approx \frac{\mathrm{d}T}{T} \tag{10}$$

folosind definiția generală a randamentului:

$$\eta = \frac{L_1 + L_2}{Q_1} \tag{11}$$

în care $L_1 + L_2$ reprezintă energia utilă, iar Q_1 energia consumată de sistem. Ţinînd cont de (7), (8), (9) relaţia (11) devine :

$$\eta = \frac{(p + \mathrm{d}p)(V_2 - V_1) - p(V_2 - V_1)}{m\lambda} = \frac{\mathrm{d}p\,(V_2 - V_1)}{m\lambda} \tag{12}$$

introducînd volumul specific $v = \frac{V}{m}$ relaţia devine :

$$\eta = \frac{dp\,(v_2 - v_1)}{\lambda} \tag{13}$$

Identificînd expresiile randamentului (10) şi (13) găsim :

$$\frac{\mathrm{d}p}{\lambda}(v_2 - v_1) = \frac{\mathrm{d}T}{T} \text{ sau :}$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)} \tag{14}$$

care reprezintă ecuaţia Clausius Clapeyron.

Din această ecuaţie se află uşor cum depinde temperatura de transformare de presiune şi de panta curbei de echilibru.

În cazul transformării particulare considerate $v_1 = v_L$, este volumul specific al fazei lichide, $v_2 = v_G$ este volumul specific al fazei gazoase.

$T = T_f$ este temperatura de fierbere

$\lambda = \lambda_v$ este căldura latentă de vaporizare la temperatura de fierbere.

Din ecuaţia (14) rezultă :

$$\mathrm{d}T_f = \frac{T_f}{\lambda_v}(v_G - v_L)\,\mathrm{d}p$$

Cum în acest caz $v_G < v_L$, pentru orice creştere a presiunii $\mathrm{d}p > 0$, rezultă $\mathrm{d}T_f > 0$. Deci temperatura de fierbere creşte cu presiunea, ceea ce este bine cunoscut din experienţă.

În cazul echilibrului între faza lichidă şi solidă (cazul topirii sau solidificării)

$v_1 = v_s$ volumul specific al fazei solide

$v_2 = v_L$ volumul specific al fazei lichide

$T = T_t$ temperatura de topire.

Din ecuaţia (14) rezultă :

$$dT_t = \frac{T_t}{\lambda_t}(v_L - v_s)\,\mathrm{d}p$$

Cum $V_L > V_s$, pentru $\mathrm{d}p > 0$, rezultă $\mathrm{d}T_t > 0$, adică temperatura de topire creşte cu presiunea.

În cazul sublimării ecuației (14) ia forma :

$$dT_s = \frac{T_s}{\lambda_s} (v_G - v_s)\, dp.$$

deci temperatura de sublimare crește cu presiunea.

Ecuația Clausins Clapeyron permite determinarea pantei curbelor de echilibru în orice punct, dacă sînt cunoscute variația volumului și a entropiei la temperatura de transformare.

Într-adevăr relația (14) ne dă panta curbei de echilibru între fazele 1 și 2, λ și T fiind pozitive rezultă că semnul pantei curbei este determinat de semnul variației volumului. Deci pentru curba de echilibru lichid gaz, panta este pozitivă, așa cum se observă în fig. 6 (curba BC).

Curba de echilibru între solid și lichid este o dreaptă (AB în fig. 6) care pentru majoritatea substanțelor are panta pozitivă.

Există însă un șir de substanțe (Ge, Bi, Ga... B_2O_3, H_2O ș.a.) pentru care variația volumului prin topire este negativă.

$$\Delta v = v_L - v_s < 0$$

Pentru aceste substanțe curba topirii are are panta negativă.

Curba de echilibru a fazei solide cu faza gazoasă, curba de sublimare este dată în fig. 6 de porțiunea DB.

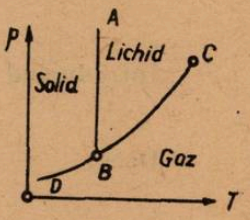


Fig. 6.

Cele trei curbe de echilibru se unesc într-un punct B numit punct triplu, în care cele trei faze se găsesc în echilibru. La apă de exemplu punctul triplu se realizează la temperatura 0,010 °C și presiunea de 4,58 mm. coloană de mercur.

Curba tensiunii de vapori are o limită superioară și anume punctul critic C.

5. Încheiere

Metoda termodinamică de studiu a sistemelor în echilibru se bazează pe introducerea unor funcții de stare adecvate, numite potențiale termodinamice.

În cazul proceselor care se produc la temperatură constantă și presiune constantă (așa cum se produc de obicei transformările de stare de agregare), se introduce potențialul termodinamic al lui Gibbs, care se definește astfel :

$$G = H - TS \tag{15}$$

în care S este entropia sistemului, iar H entalpia.

$$H = U + pV \tag{16}$$

U fiind energia internă a sistemului.

Astfel ținînd cont de (16), relația (15) devine :

$$G = U - TS + pV \tag{17}$$

Însă: $$U - TS = F \tag{18}$$

este energia liberă a lui Helmholtz aşa că (17) devine :

$$G = F + pV \tag{19}$$

Diferenţiind relaţia (18) obţinem :

$$dG = dF + pdV + Vdp \tag{20}$$

Dar conform relaţiei (18) avem :

$$dF = dU - Tds - SdT \tag{21}$$

Aplicînd principiul I al termodinamicii :

$$TdS = dU + pdV \tag{22}$$

Reliaţia (21).devine :

$$dF = -pdV - TdS \tag{23}$$

Introducînd expresia (23) în relaţia (20) obţinem :

$$dG = Vdp - SdT$$

Deci :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T=ct} = V \quad \text{şi} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p=ct} = -S$$

pentru p = constant, $dG = -S\,d\,T$
pentru T = constant, $dG = V\,dp$.

În cazul cînd T şi p sînt constante rezultă $dG = 0$.

Deci cînd transformarea de fază de genul I are loc la presiune constantă atunci valoarea potenţialului lui Gibbs pentru ambele faze este aceeaşi $G_1 = G_2$.

BIBLIOGRAFIE

1. *Guggenhein E. A.* Thermodinamics, Amsterdam, 1950.
2. *Karapetianţ M. H.* Termodinamica chimică. Bucureşti, Editura Tehnică, 1953.
3. *Kaye G. W.* and *Laby T. H.*: Tables of physical and chemical constants. London, New York, Toronto, Longmans, Green Co. 1958.
4. *Leontovici M. A.* Vvedenie v termodinamicu. Moskva, 1950.
5. *Prigogine I.* Chemical Thermodynamics, London, New York, Toronto, Longmans, Green Co 1954.
6. *Rossel J.* Physique generale, Editions du Griffon-Neuchatel. Diffusion, Dunod-Paris 1960.

ASPECTE MODERNE ÎN CHIMIA FLUORULUI

Profesor *MIRCEA MIRONESCU*, Bucureşti

Poziţia excepţională a fluorului în sistemul periodic ca cel mai reactiv metaloid datorită marii sale tendinţe de a-şi completa octetul electronic exterior, determină reacţii chimice violente, dintre care, marea majoritate, în mod practic, imposibil de controlat. Acest lucru a făcut ca chimia fluorului şi a derivaţilor săi să fie puţin dezvoltată şi cunoscută pînă în prezent.

Fluorul, deşi puţin răspîndit în scoarţa pămîntului, (abia $2{,}7 \cdot 10^{-2}\%$), este mai răspîndit ca bromul şi ca iodul.

Florul are următoarele proprietăţi fizice: în strat subţire este gaz galben verzui deschis, culoare ce se păstrează în cazul lichefierei, iar solidificat, se prezintă sub formă de zăpadă albă, are miros pătrunzător şi este foarte agresiv; pf = 187,9°C; pt = 223°C; $\rho = 1{,}31$.

Cercetările recente asupra comportării fluorului au fost determinate de necesitatea preparării unor cantităţi enorme de hexafluorură de uraniu UF_6, unicul compus al uraniului suficient de volatil, necesar separării izotopilor prin metoda difuziunii gazoase. Ca urmare a dezvoltării cercetărilor asupra fluorului s-au ridicat probleme legate de necesitatea de a dispune de materiale în stare lichidă şi solidă, care să reziste acţiunii agresive a fluorului şi haxafluorurii de uraniu. În acest mod s-au identificat substanţele organice fluorurate — hidrocarburi şi polimeri fluoruraţi — singurele capabile să reziste acţiunii agresive, punîndu-se astfel bazele teoretice şi practice ale chimiei moderne a fluorului şi a substanţelor fluorurate.

Care este stadiul actualelor cercetări asupra acestui element original şi derivaţilor săi anorganici şi organici?

Pentru obţinerea fluorului se folosesc celule electrolitice de construcţie specială, cu diafragme între electrozi speciali de cupru, procedeele fiind mecanizate. Instalaţiile moderne folosesc acid fluorhidric anhidru în care se dizolvă fluorura de kaliu.

Datorită condiţiilor de toxicitate şi pericolului de explozie cauzat de prezenţa, chiar în cantităţi foarte mici a apei, a oxizilor metalici, a compuşilor organici, printre care şi a grăsimilor, care reacţionează extrem de violent cu fluorul sub presiune, sistemele de comandă şi alarmă sînt automatizate. De altfel comprimarea şi transportul fluorului lichefiat constituie o problemă extrem de dificilă şi care, abia recent, s-a rezolvat prin construcţia unor recipiente corespunzătoare, termoizolante şi răcite cu circuit de azot lichefiat. În acest mod fluorul lichefiat poate fi păstrat un timp oarecare şi poate fi transportat la distanţe mici.

Importanţa deosebită a fluorului se datoreşte marii sale reactivităţi chimice, potenţialul său de oxidare fiind superior celui al ozonului; el se combină direct şi indirect cu toate elementele, inclusiv cu gazele „inerte", formînd fluorurile corespunzătoare. Unele dintre aceste fluoruri ca SF_6, NaF_3 şi perfluorocarburile sînt compuşi de deosebită stabilitate chimică; altele, spre exemplu fluorurile halogenilor şi compuşii cu oxigenul sînt de o excepţională reactivitate. Aceste curiozităţi ale fluorului sînt aproape unice în chimie, el formînd atît compuşi stabili, din punct de vedere chimic, şi nevătămători, cît şi compuşi foarte reactivi, agresivi şi toxici; astfel industria fluorului ridică probleme extrem de dificile de rezolvat.

Fluorurile anorganice

a) *Hexafluorura de sulf* — SF_6 — este unul dintre cei mai importanţi compuşi ai fluorului. Este un gaz de o excepţională stabilitate chimică şi termică fiind un dielectric gazos foarte bun. Se obţine prin reacţia spontană, exotermă directă, dintre fluor şi sulf:

$$S + 3F_2 \rightarrow SF_6 + 262 \text{ cal.}$$

Datorită impurităților de vapori de HF din fluor, rezultă totodată și unele fluoruri de sulf cu valență inferioară ca S_2F_2, SF_4, S_2F_{10}. Impuritățile de oxigen și de F_2O, în prezența vaporilor de apă, formează compuși oxigenați ca SO_2, SOF_2, SO_2F_2. Toate aceste impurificații au un caracter puternic acid și ele trebuiesc eliminate prin instalații complexe de purificare, neutralizare, și de anhidrificare. Prin încălzire la 400°C, S_2F_{10} se descompune : $S_2F_{10} \rightarrow SF_4 + SF_6$.

SF_6 rezistă perfect la hidroliză și la reacțiile cu bazele ; această mare stabilitate chimică se datorește structurii sale electronice. În hexafluorura de sulf, atomul de sulf cu cei 12 electroni de covalență nu este capabil să formeze legături coordinative. Ca la toate gazele, constanta dielectrică a SF_6 este apropiată de 1, și deoarece molecula sa este simetrică, de formă octoedrică, și nu are moment de dipol, constanta sa dielectrică nu variază cu frecvența curentului. Rigiditatea dielectrică este dublă față de cea a aerului, a azotului, a anhidridei carbonice și crește la presiuni mărite. În cîmpuri electrice uniforme, rigiditatea sa dielectrică nu se modifică, chiar la creșterea frecvenței.

SF_6 are posibilitatea să fixeze electroni și să pună în libertate ioni de SF_6^{-1}, SF_5^{-1}, care sînt în stare să reducă sarcina pozitivă la electrod, cînd crește tensiunea minimă necesară la apariția arcului voltaic, putînd determina micșorarea arcului electric de 100 ori față de cel normal în aer. Această proprietate deosebită a determinat utilizarea cu succes a hexafluorurii de sulf ca întrerupător la liniile de înaltă tensiune, sau pentru punerea în contact a releelor circuitelor, transformatoarelor, etc. Recent SF_6 a fost utilizată ca izolator pentru cablurile coaxiale la aparatura radar și în electronică. În concluzie SF_6 este un dielectric superior, cu calități neîntîlnite la alți corpi, avînd în plus avantajul de a nu fi toxic.

b) *Fluorurile halogenilor.*

S-au realizat pînă în prezent următorii derivați halogenați ai fluorului : ClF, ClF_3, BrF, BrF_3, BrF_5, IF_3, IF_2.

		Conductibilitatea specifică la 25°C ($ohm^{-1}\ cm^{-1}$)
ClF	pf — 101°C	—
ClF_3	pf + 12	4.10^{-9}
BrF	pf + 20	—
BrF_3	pf + 125,7	8.10^{-3}
BrF_5	pf + 41	9.10^{-8}
IF_3	pf + 100	5.10^{-6}
IF_2	pf + 4 subl.	—

Covalența celuilalt atom de halogen este 1, 3, 5 și chiar 7. În stare lichidă moleculele sînt asociate avînd o mare capacitate de autoionizare. Conductibilitatea ClF_3 este apropiată de cea a amoniacului, pe cînd cea a BrF_3 se apropie de cea a sărurilor topite. Reacțiile de ionizare a compușilor halogenați ai fluorului se desfășoară în mod asemănător cu apa și amoniacul.

$$2BrF_3 \rightarrow BrF_2^+ + BrF_4^-$$
$$2IF_5 \rightarrow IF_4^+ + IF_6^-$$
$$2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$$
$$2NH_3 \rightarrow NH_4^+ + NH_2^-$$

Din punct de vedere chimic aceşti compuşi, cu excepţia IF_5, sînt agenţi fluoruranţi extrem de activi, fapt care reaminteşte de comportarea fluorului însuşi, dar reacţiile sînt mai uşor de dirijat.

Trifluorura de clor, ClF_3, prezintă o importantţă deosebită. Reacţia de combinare între cele 3 volume de fluor şi un volum de clor se desfăşoară la 200—300°C, după care produsul este răcit la —80°C şi este cules în stare lichidă în bombe de oţel, după ce în prealabil a fost purificat. Se iau aceleaşi măsuri de siguranţă ca şi la prepararea fluorului. Reacţiile sale cu substanţe organice, mai ales, sînt atît de violente şi adesea atît de explosive, încît multe elemente şi compuşii lor sînt transformate de ClF_3 în fluoruri cu modificarea valenţei celuilalt halogen. Datorită acestei proprietăţi ClF_3 se întrebuinţează în locul fluorului la prepararea UF_6 necesar instalaţiilor atomice. De asemenea în timpul ultimului război mondial ClF_3 a fost utilizată ca agent incendiar, în răspîndirea incendiului pe raze mari. ClF_3 reacţionează cu carbonul obţinîndu-se clorofluorocarburi care sînt produse gazoase, lichide, uleioase sau solide. Fluorura de clor se comportă în mod asemănător cu unii derivaţi halogenaţi ciclici (ex. cu hexaclorbenzenul, decaclordifenilul, octoclornaftalina) care au diferite utilizări legate de marea lor inerţie chimică ca şi de marea stabilitate termică.

BrF_3 este utilizată ca agent de fluorurare a compuşilor halogenaţi precum şi ca puternic agent frigorific, ca mediu de răspîndire a aerosolilor şi ca intermediar în numeroase sinteze. Astfel, BrF_3 are proprietatea de a transforma tetraclorura de carbon într-un amestec de clorofluorometani, compuşi freonici puternic frigorifici.

Monofluorura de iod, IF, se adiţionează la olefine halogenate şi nehalogenate formînd fluoro-compuşii respectivi.

Pentafluorura de iod, IF_5, substituie greu hidrogenul dar poate ca şi fluorul substitui atomii de brom şi iod; reacţionează cu CF_4 care se transformă, în CF_3I, utilizat în chimia compuşilor metaloorganici fluoruraţi.

c) *Fluorurile de azot*

În prezent sînt cunoscuţi şi utilizaţi numeroşi compuşi conţinînd legătura F—N, dintre aceştia amintim :

	pf.	ΔH de formare Kcal/mol.	Energia de disociere medie a legăturii F—N (Kcal).
NF_3 Trifluorură de azot	—129	—29,7	66,4
$F_2N—NF_2$ Tetrafluorahidrazină	—73	— 2	66,4
F—N=NF Difluorodiazina forma cis. şi trans.	—105,7 —111,4	+48	76,5
N_3F Fluoroazina	— 82		
F_2NH Difluoroamina	— 23,6		
FNH_2 Monofluoramina	—	— 5	
F_2NCl Clorodifluoramina	— 67		
F—NO Fluorura de nitrozil	— 59,9	— 15,8	55,4
$F—NO_2$ Fluorură de nitril	— 72,5	+26	

Cea mai importantă dintre fluorurile de azot este trifluorura de azot NF_3 care se prepară fie prin electroliza topiturii de fluorură de amoniu, fie prin reacţia directă dintre fluor şi amoniac în fază gazoasă :

$$4NH_3 + 3F_2 \rightarrow NF_3 + 3NH_4F$$

NF_3 este o substanță gazoasă foarte stabilă, nu este corosivă, spre deosebire de NCl_3, rezistă la hidroliză, nu are proprietăți bazice și nu reacționează cu acizii. În amestec cu vapori de apă, de hidrogen, metan sau oxid de carbon produce explozii violente. În diferite condiții, din NF_3 se obțin ceilalți compuși cu legătura NF. Acești compuși și mai ales difluordiazina N_2F_2 au un rol deosebit în activarea reacțiilor de polimerizare a compușilor vinilici.

N_2F_4 este de asemeni o substanță stabilă putînd disocia la încălzire în radicali liberi de NF_2 care, în prezența radiațiilor ultraviolete, reacționează cu clorul formînd clordifluoramina $ClNF_2$.

Compușii ternari cu legătura NF, ca HNF_2 (care se obține prin reacția dintre fluor și uree) sînt foarte instabili și au mai mult o importanță teoretică.

Recent în laboratorul Argone (SUA) au fost obținute numeroase fluoruri ale gazelor rare ca: XeF_2, XeF_4, XeF_6, Xe PtF_6 — KrF etc., chiar unii compuși cu radonul, și unii compuși ciclici: $N_4S_4F_4$, $N_3S_3F_3$.

În laboratoarele universității tehnice din Longbrough (SUA) au fost obținuți fluorofosfarani, care provin din PF_4, prin substituirea fluorului și în care fosforul se găsește în stare de oxidare la valența + 5 și de coordinație 5. Principalii compuși obținuți sînt: Rn PF_{5-n}, Ar PF_3H, Rn $PXnF_{5-(m-n)}$ unde $(m + n) \geqslant 2$. Dintre compușii anorganici ai fluorului obținuți recent fac parte și o serie de halogenuri complexe (fluoruri) ale arsenului și stibiului precum și compuși hidroxi sau oxihalogenați ca $Sb.F_n(OH)_{(6-n)}$ sau fluorosilanii SiF_4, Si F_3Cl, SiF_2Cl_2, fluorosiloxanii și fluorosilazanii și fluoropolimeri înalți de siliciu $(SiF_2)_n$ etc.

Toți acești compuși au numeroase utilizări în tehnica frigului, în tehnica nucleară precum și în cosmonautică.

Fluorul în chimia organică

Datorită faptului că substituirea atomilor de hidrogen dintr-o hidrocarbură sau din altă substanță organică cu fluor, este o operațiune greu controlabilă și care nu poate fi dirijată decît în condiții excepționale, poziția fluorului în chimia organică este mai precară și el este utilizat în mod limitat la o serie de sinteze de perfluorocarburi dintre care foarte solicitate sînt clorofluorometanii.

Prin intermediul acidului fluorhidric și a sărurilor sale, mai ales cele de antimoniu, s-a realizat introducerea fluorului într-o serie de molecule de substanțe organice.

În mod asemănător s-au obținut compuși organici fluorurați prin schimbul de halogeni din compușii organici clorurați corespunzători. O serie de derivați fluorurați ai metanului și etanului, printre care, CF_3Cl CCl_2F_2, CCl_3F, CF_2Cl, CF, Cl_2 etc. și-au găsit numeroase aplicații practice, datorită proprietăților lor fizice apropiate, a marii stabilități chimice, a neinflamabilității, a absenței mirosului și a toxicității, mai ales ca lichide frigorifice, medii de răspîndire pentru aerosoli și importante materii prime

pentru sinteza altor derivaţi fluoruraţi, în special pentru sinteza olefinelor. Iată cîteva procedee întrebuinţate pentru sinteza olefinelor fluorurate:

$$CHCl_3^+ \xrightarrow[-2H-Cl]{2HF\,(SbF_3Cl_2)} CHClF_2$$

$$2\,CHF_2Cl \xrightarrow{700°C} CF_2 = CF_2 + HCl$$

$$3\,CF_2 = CF_2 \xrightarrow{900°C} 2\,CF_3 - CF = CF_2$$

$$CCl_3 - CCl_3 \xrightarrow[-3HCl]{+3HF} C - ClF_2 - CCl_2 - F \xrightarrow[ZnCl_2]{+Zn} CF_2 = CFCl$$

$$CH \equiv CH + HF \rightarrow CH_2 = CHF$$

$$CH \equiv CH + 2HF \rightarrow CH_3 - CHF_2 \xrightarrow{+Cl_2} CH_2 = CF_2 + 2HCl$$

$$CH_3 - C - Cl_3 \xrightarrow[-2HCl]{+2HF} CH_3 - CClF_2 \xrightarrow{800°C} CH_2 = CF_2 + HCl$$

Prin polimerizarea şi copolimerizarea acestor olefine fluorurate, se obţin polimeri fluoruraţi cu proprietăţi termoplaste sau elastomeri. Printre aceştia putem menţiona politetrafluoretilena $(CF_2 = CF_2)_n$, care are proprietăţi specifice dielectrice şi mecanice, are o mare rezistenţă termică şi chimică şi un foarte mic coeficient de frecare; de asemenea politrifluorcloroetilena $(CF_2 = CFCl)_n$, ca şi copolimerii fluorurii de viniliden şi perfluoroetilena, care în plus sînt materiale vulcanizabile, ce rezistă la temperaturi pînă la 200°C. Sînt considerate substanţe plastice de mare perspectivă, polimerii care derivă de la fluorura de vinil şi de viniliden, care sînt foarte rezistenţi la temperatură, agenţi atmosferici şi chimici.

Fluorurarea directă a compuşilor organici

Începutul fluorurării directe a substanţelor organice s-a făcut asupra carbonului şi s-au obţinut primele fluorocarburi liniare sau ciclice, de la CF_4 pînă la termeni cu 7 atomi de carbon.

Alţi compuşi, în contact direct cu fluorul se aprind şi provoacă explozii puternice.

S-a tras concluzia că reacţiile de substituţie a hidrogenului cu fluorul sînt puternic exoterme, rezultă deci un surplus de energie, de 102 Kcal., care, dacă este în mod rapid absorbită se poate evita degradarea moleculei substanţei organice.

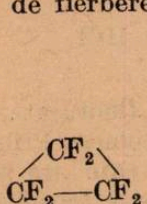
S-au pus la punct două procedee de control asupra reacţiilor de fluorurare. Primul procedeu foloseşte solvenţi ca: CCl_4, HF, perfluorocarburi, în care se dizolvă substanţa organică iar peste această soluţie se trece un curent de fluor diluat cu azot. Cel de al doilea procedeu întrebuinţează un reactor al cărui recipient este construit dintr-o masă metalică fin divizată, care are rol de catalizator şi de absorbant al căldurii de reacţie. În acest recipient se trece curentul de fluor peste substanţa organică. Recent s-a pus la punct procedeul fluorurării prin turnare, în care fluorul diluat cu azot se introduce treptat peste compusul organic în stare gazoasă. Cercetătorii din SUA şi-au îndreptat atenţia spre utilizarea unor fluoruri metalice în acest scop. Aceste fluoruri metalice au o puternică acţiune de fluorurare, cedînd atomii de fluor; reacţiile sînt însoţite de reducerea lor

la fluoruri cu valențe inferioare. Între aceste fluoruri metalice cu acțiune puternică fluorurantă, citățm : trifluorura de argint, trifluorura de cobalt, trifluorura de mangan și tetrafluorurile de ceriu și de plumb. Reacțiile de fluorurare indirectă cu fluoruri metalice sînt mai controlabile și prezintă riscuri mai mici de degradare a substanțelor organice, decît fluorurările directe. S-au obținut perfluorocarburi complexe cu pînă la 20 atomi de carbon în moleculă.

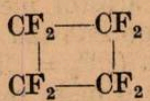
Perfluorocarburile sînt substanțe saturate avînd în compoziție numai atomi de carbon și de fluor, care prezintă un mare interes teoretic și practic. Ele pot fi considerate o nouă serie de compuși ai chimiei, asemănători ca structură (nu și ca proprietăți) hidrocarburilor din chimia organică.

Radicalii difluormetilenici — CF_2 pot deveni catene destul de stabile și spre deosebire de $-CCl_2$, se pot cicliza pînă la un anumit număr de carboni.

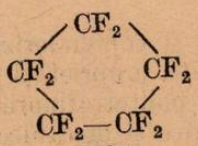
Redăm spre exemplificare cîteva perfluorocarburi cu temperaturile lor de fierbere :



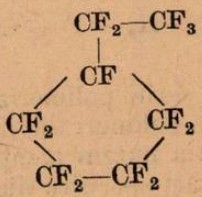
−31,5°C

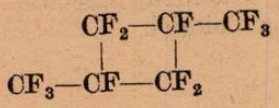


−5°C

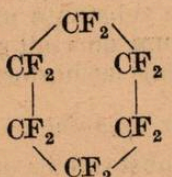


23°C

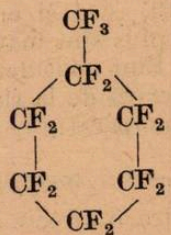




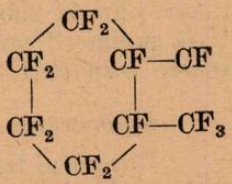
42°C



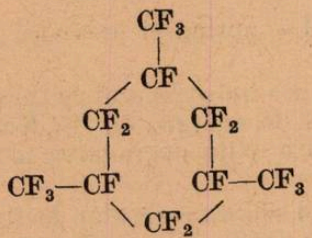
51°C (subl.)



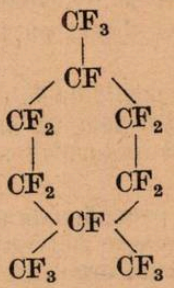
76°C



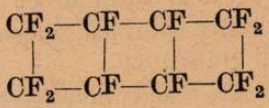
102°C



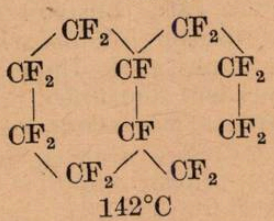
125°C



146°C



80°C



142°C

Aceste perfluorocarburi se obţin fie prin fluorurarea completă a hidrocarburilor saturate sau nesaturate corespunzătoare, fie prin dimerizarea perfluoroderivaţilor nesaturaţi. Toate perfluorocarburile se caracterizează prin forţe intermoleculare foarte reduse, prin temperaturi de fierbere scăzute, tensiune superficială, indici de refracţie, de vîscozitate şi de dispersie a luminei mici, prin puterea mică de dizolvare în comparaţie cu alte substanţe, fapt ce are mare importanţă la studiul soluţiilor. Datorită marii lor inerţii chimice şi stabilităţi termice, au proprietăţi dielectrice excelente (ex. perfluoropropanul, chiar superioare SF_6). Produsele lichide se întrebuinţează ca fluide pentru transmiterea căldurii, izolatori pentru transformatori, lubrifianţi etc.

S-a reuşit de asemenea să se obţină în prezenţa catalizatorului CoF_3, polifluorociclohexan şi derivaţi polifluorohexadienici, polifluoropiridina, perfluoronaftalina, perfluorodifenilul şi C_6F_6, perfluorobenzenul, care constituie unul dintre cele mai recente performanţe ale chimiei fluorului, dacă ne referim numai la acţiunea antagonistă a nucleului benzenic faţă de fluor.

Astfel, recent, s-a obţinut perfluorobenzenul prin piroliza la 650°C a fluorotribrometanului, care la rîndul său a fost obţinut din acid fluorhidric şi tetrabromometan.

$$C Br_4 \xrightarrow{+HF} CF-Br_3 + HBr.$$

$$6\, CF-Br_3 \xrightarrow{650°C} C_6F_6 + 9\, Br_2$$

De asemenea s-a reuşit să se introducă atomi de fluor în nucleul aromatic prin procedee bazate pe reacţia Schiemann conform reacţiei:

$$Ar-NH_2 \rightarrow ArN_2Cl \xrightarrow{HBF_4} ArN_2BF_4 \xrightarrow{t°} ArF + BF_3 + N_2$$

Fluorurarea electrochimică

În afara procedeelor de fluorurare a substanţelor organice prin acţiune directă sau indirectă, care în genere pot da compuşi care nu conţin decît atomi de carbon, de fluor şi de alţi halogeni, recent s-au pus la punct procedee electrochimice, capabile de a da compuşi mai complecşi cu diferite funcţii organice sau grupe reactive în moleculă.

Un asemenea procedeu se bazează pe faptul că atunci cînd se efectuează electroliza soluţiei unui compus organic în acid fluorhidric anhidru la un potenţial de 5—6 volţi, la catod se dezvoltă H_2, pînă cînd toţi atomii de hidrogen din compusul organic sînt substituiţi cu atomi de fluor. Acest procedeu este uşor de dirijat şi nu necesită o aparatură complexă iar preţul de cost al prosului obţinut este mult inferior faţă de cel obţinut prin celelalte două procedee.

În practică se folosesc celule electrolitice construite din oţel, care constituie şi catozii, iar anozii sînt din nichel şi pentru evitarea pierderilor de acid fluorhidric se lucrează la temperatură scăzută în jurul 0°C.

Această reacţie implică substituirea unei grupări aminice, urmată de diazotare, apoi separarea fluorboratului de diazoniu şi descompunerea termică a acestei sări.

Prin acest procedeu este posibil să se transforme hidrocarburile în perfluorocarburile corespunzătoare (în care caz este suficient o fluorură alcalină sau o serie de compuşi organici care sînt solubili în acid fluorhidric ca: acizi carboxilici şi sulfonici, esteri, eteri, amine, etc.).

De altfel acizii carboxilici sau sulfonici fluoruraţi nici nu pot fi obţinuţi prin alt procedeu. Ei sînt utilizaţi ca agenţi tensioactivi foarte căutaţi, datorită prezenţei în molecula lor a unei catene perfluorurate nu prea lungă, avînd la extremitate o grupare liofilă şi salifiabilă. Aceşti noi derivaţi fluoruraţi organici mai sînt utilizaţi ca substanţe de impregnare la ţesături şi hîrtie, acestea căpătînd proprietăţi hidrofobe.

De asemeni, s-au obţinut diferite fluoruri de oxigen OF_2 (în O_2 lichid), de ozon O_3F_2 sau percloruri ClO_3F utilizate, cu foarte mare randament, drept combustibil pentru rachete, în special în amestec cu diferite hidrocarburi, obţinîndu-se combustibili solizi foarte puternici, indispensabili în cosmonautică.

Nu s-au enumerat decît cîteva din numeroasele aplicaţii moderne al fluorului.

Chimia fluorului deschide mari perspective pentru viitorul apropiat şi nu este greu de prevăzut că se pot rezerva în acest domeniu surprize extrem de spectaculoase care vor schimba structural conceptul despre acest element, atît de puţin cunoscut şi utilizat pînă la dată recentă.

BIBLIOGRAFIE

C. J. Hoffman R. G. Neville „Nitrogen Fluorides and Their organic Derivatires". Rev. Chem. nr. 1 p. 1—18, 1965.

A. E. Pavlath — A. L. Leffler „Aromatic Fluorine Componnds. Reinhold New. York, 1968.

I. H. Simons „Fluorine Chemistry" vol. I, II, Academic Press — New-York, 1969.

B. A. Nekrasov „Chimie generală Fluorul Trad. L. Rusă p. 194—198, 1956.

I. V. Tananev „Fluorul trad. L. Rusă 1960 Analiza Chimică.

Cernicov-Bolsakova Zavodscaia Laboratoria nr. 1—3, 1958.

ÎNVELIŞUL ELECTRONIC AL ATOMILOR ŞI FORMAREA LEGĂTURII CHIMICE

Prof. *MARIA FLORIANA IVANOV*, Bucureşti

În lucrarea precedentă (R.F.C. A nr. 11/1969) electronii au fost caracterizaţi cu ajutorul a trei numere cuantice : numărul cuantic principal n, numărul cuantic azimutal l, şi numărul cuantic magnetic m. Am introdus cu această ocazie noţiunea de orbital, denumire prin care am desemnat orice triplet (n, l, m), unde n este o valoare a numărului cuantic principal, l o valoare permisă (de valoarea lui n) a numărului cuantic secundar, iar m o valoare permisă (de valoarea lui l) a numărului cuantic magnetic. Vom introduce acum un nou număr cuantic, care ne va ajuta să caracterizăm complet electronii unui atom. Pentru aceasta subliniem din nou că l caracterizează forma norului electronic, sau astfel spus el descrie mişcarea spaţială a electronului. S-a constatat însă că electronul mai

execută în afară de mişcarea sa spaţială (orbitală) — care are drept analog clasic mişcarea pe orbită — o mişcare „internă", numită mişcare de spin, care este un fenomen cuantic, neavînd deci nici un analog clasic. S-a făcut uneori analogia între mişcarea de spin şi mişcarea electronului în jurul unei axe proprii. Această analogie are un incontestabil caracter intuitiv, dar nu este valabilă. Şi mişcarea de spin a electronului poate fi descrisă cu ajutorul unui număr cuantic, numit număr cuantic de spin, şi care pentru un electron poate avea doar valorile $+1/2$ şi $-1/2$. Acest număr cuantic se notează cu s, şi deci $s = +1/2$ sau $-1/2$. O observaţie importantă este aceea că s este semiîntreg, spre deosebire de celelalte numere cuantice pe care le-am studiat.

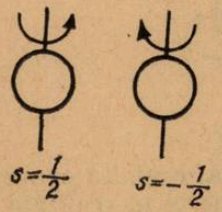


Fig 1.
Reprezentarea clasică a spinului electronic.

Atunci cînd am făcut aşezarea electronilor pe straturi am văzut că nu putem avea decît doi electroni pe aceeaşi orbitală. Avînd noţiunea de spin, putem adăuga în plus că cei doi electroni care se află pe aceeaşi orbitală trebuie neapărat să aibă numere cuantice de spin diferite (se mai spune că ei au spini opuşi sau antiparaleli; dacă ne situăm în cadrul modelului care prevede rotaţia electronilor în jurul unei axe proprii, atunci situaţia se prezintă ca în fig. 1). Pentru electronii cu spini opuşi aflaţi pe aceeaşi orbitală, vom folosi termenul de electroni împerechiaţi. Introducînd noţiunea de spin-orbitală, prin care se înţelege orice cuartet (n, l, m, s), putem spune că pe orice spinorbitală nu putem avea decît un electron. Această din urmă afirmaţie precum şi analoaga ei de mai sus poartă numele de principiul lui Pauli. Subliniem acum din nou că spin-orbitala are exact aceeaşi formă ca şi orbitala deoarece mişcarea de spin, nefiind o mişcare în spaţiu, nu poate fi reprezentată geometric în nici un fel. Pentru a distinge între electronii cu spini opuşi, îi vom reprezenta pe cei cu spinul 1/2, printr-o săgeată cu vîrful în sus, iar pe cei cu spinul $-1/2$, printr-o săgeată cu vîrful în jos (vezi fig. 2).

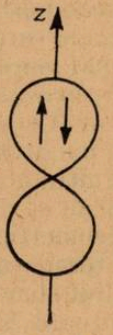


Fig. 2.
Orbitală p_z dublu ocupată.

Scopul principal al articolului este studierea formării legăturilor chimice covalente şi a geometriei moleculelor discutate. Fiindcă abordăm acum o nouă problemă, mai complexă decît cele discutate pînă acum, este de aşteptat că vom fi nevoiţi să introducem noi postulate, şi anume : principiul împerechierii electronilor şi principiul maximei acoperiri.

Să pornim de la un exemplu simplu : molecula de H_2. Fiecare dintre atomii de hidrogen care participă la formarea acestei molecule, posedă cîte un electron neîmperechiat pe o orbitală $1s$. Se consideră că legătura chimică se formează prin acoperirea acestor orbitale atomice, cînd obţinem ca rezultat o altă distribuţie de sarcină, corespunzătoare la o orbitală moleculară (fig. 3). Odată stabilit acest fapt, putem face două observaţii, care vor conduce în cele din urmă la stabilirea principiilor care ne interesează. În primul rînd se vede că pe fiecare din orbitalele atomice care se acoperă, avem cîte un electron neîmperechiat. Din felul cum am descris realizarea legăturii rezultă că pe orbitala moleculară formată se vor afla doi electroni. *Principiul împerechierii electronilor la realizarea legăturii chimice, ne spune că pe o orbitală moleculară se pot afla doar doi electroni,*

cu spini opuși. Acest principiu ne indică faptul că împerechierea observată cu ocazia formării moleculei de hidrogen este de fapt observată la formarea oricărei molecule. Trebuie însă să atragem atenția că felul cum este formulat *principiul împerechierii electronilor*, mai lasă loc la o posibilitate : dintre cele două orbitale atomice care se acoperă pentru a forma

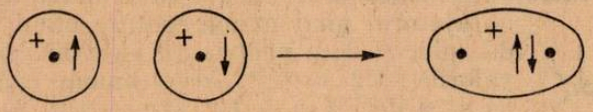


Fig. 3
Legătura chimică în molecula de hidrogen.

o orbitală moleculară, una poate fi complet neocupată, cealaltă ocupată cu doi electroni împerechiați. Această situație se întîlnește în realitate la formarea legăturilor de tip donor-acceptor. Cazul întîlnit la formarea moleculei de hidrogen este cel corespunzător legăturii covalente.

A doua observație se referă la măsura în care orbitalele atomice se acoperă. Este ușor de intuit că legătura chimică ce se formează între doi atomi este cu atît mai puternică, cu cît acoperirea orbitalelor corespunzătoare este mai mare (adică orbitalele se întrepătrund pe un volum spațial mai mare). Acesta este *principiul maximei acoperiri*. Este clar că sistemul format (adică molecula) va fi cu atît mai stabil, cu cît legăturile chimice vor fi mai puternice. Cu alte cuvinte, o acoperire mare a orbitalelor va asigura stabilitatea moleculei formate. În cazurile în care cel puțin unul dintre atomii ce formează molecula participă și cu alte tipuri de orbitale decît *s*, principiul maximei acoperiri joacă un rol important în stabilirea geometriei moleculei formate (aici intervine influența formei orbitalelor atomice asupra geometriei moleculelor formate) . Înainte de a trece la studiul concret al cîtorva tipuri de acoperiri mai facem cîteva precizări referitoare la materialul expus pînă acum :

a) Se consideră că la realizarea legăturii chimice între doi atomi participă doar orbitalele periferice, adică cele corespunzătoare electronilor stratului valențial.

b) Printre acești electroni trebuie să existe unul sau mai mulți neîmperechiați. Dacă sînt mai mulți, ei ocupă evident orbitale diferite și fiecare este capabil să dea o legătură chimică de tip covalent cu alt atom. Apare clar de aici că un atom realizează atîtea covalențe, cîți electroni neîmperechiați are. Dacă între doi atomi se formează o singură legătură, ei se numesc simplu legați ; în caz contrar, multiplu legați.

Pentru concretizare urmează să analizăm cîteva exemple de acoperiri. Vom vorbi în general despre acoperirile întîlnite în chimia organică, deoarece legăturile chimice la substanțele organice se formează de obicei cu contribuția orbitalelor *s* și *p*,studiate mai amănunțit în articolul precedent. Principalele elemente din constituția substanțelor organice sînt : C, H, O, N, S, halogenii. Dăm mai jos așezarea electronilor din stratul valențial al acestor elemente :

H $1s$

O $2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_z^1$

N $2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$

S $3s^2\ 3p_x^2\ 3p_y^1\ 3p_z^1$

Halogenii $ns^2\, np_x^2\, np_y^2\, np_z^1$, unde $n = 2,\ 3,\ 4,\ 5$

C $2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z$

Se vede că în stratul valențial avem doar orbitale s și p și în consecință singurele tipuri de acoperiri între astfel de orbitale sînt $s-s$; $s-p$; $p-p$.

Pentru a studia ceva mai amănunțit acoperirile venim cu o precizare privitoare la semnul orbitalelor.

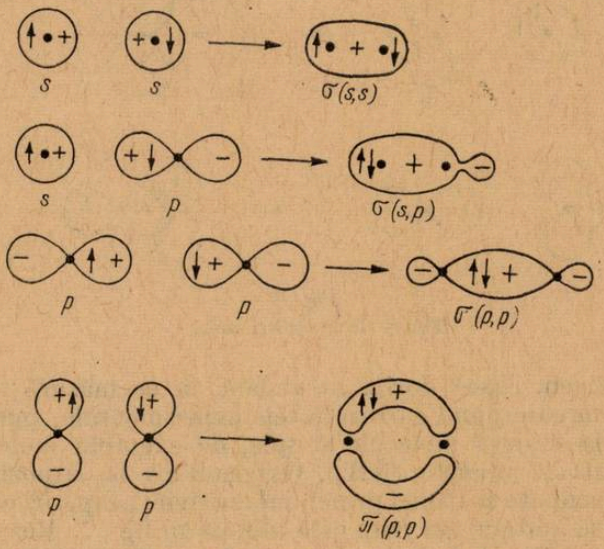


Fig. 4
Tipuri de acoperiri nenule.

În scopul evitării discuțiilor cu caracter matematic, ne vom mulțumi să notăm semnul + sau − pe fiecare lob al orbitalelor, deoarece semnul rămîne același pe fiecare lob în parte.

Toate acoperirile posibile din categoria amintită sînt date în fig. 4. Se vede că două orbitale s, care au fiecare în parte simetrie sferică, se pot acoperi într-un singur mod, care duce la o orbitală moleculară de simetrie cilindrică. Acoperirea între o orbitală s și o orbitală p conduce tot la o orbitală moleculară de simetrie cilindrică. Orbitalele p, avînd ele însele simetrie cilindrică, pot da naștere la două tipuri deosebite de acoperiri: unul din ele duce la o orbitală moleculară de simetrie cilindrică, celălalt la o orbitală moleculară de alt tip. Toate acoperirile care conduc la orbitale moleculare de simetrie cilindrică, se numesc acoperiri σ. La acoperirile $p - p$ se întîlnește și un caz deosebit, de acoperire π. Sistemul de notare al acoperirii este: se indică mai întîi tipul acoperirii, iar în paranteză orbitalele cu care participă atomii [de exemplu $\sigma(p, p)$, $\pi(p, p)$]. Cum acoperirea dintre două orbitale a doi atomi diferiți conduce la formarea unei legături, vom folosi termenii de legătură σ și legătură π. Mai atragem atenția asupra faptului că felul cum se apropie orbitalele în fig. 4 pentru a se acoperi nu este întîmplător, deoarece ele se acoperă în măsura cea mai mare tocmai cînd apropierea are loc în modul reprezentat, ceea ce corespunde principiului maximei acoperiri. Acoperirea $\pi(p, p)$ este în

general mai mică decît σ (p, p), dar ea se face doar după ce între cei doi atomi s-a format deja o legătură σ (p, p) (căci o legătură σ (p, p) odată formată între doi atomi, orientarea reciprocă a orbitalelor p permite în continuare numai realizarea unor legături π). Se mai pot imagina şi alte acoperiri între orbitalele alese (fig. 5) dar este uşor de văzut că acestea sînt nule, deci neinteresante pentru realizarea legăturii chimice. Ca exemplu, dăm în fig. 6 legătura dublă dintre atomii de oxigen din

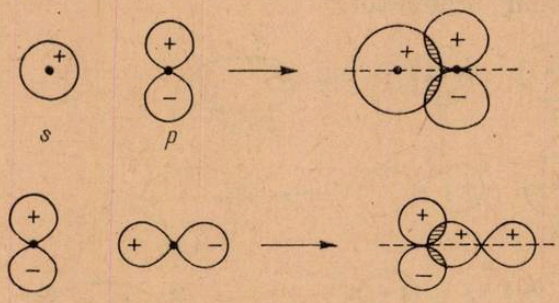


Fig. 5
Tipuri de acoperiri nule.

molecula de oxigen. Dacă dorim să vedem în ce măsură consideraţiile făcute pînă acum corespund cu rezultatele experimentale, putem examina sumar geometria cîtorva molecule simple, de exemplu molecula de apă (H_2O) şi molecula de amoniac (NH_3). Oxigenul are la dispoziţie două orbitale p simplu ocupate şi atunci principiul maximei acoperiri cere ca atomii de hidrogen să se apropie aşa cum este indicat în fig. 7. Rezultă că între cele două legături O—H trebuie să avem un unghi de 90°. Valoarea experimentală a unghiului este 105°. Aproximativ, putem spune că modelul corespunde realităţii. Diferenţa de unghi va putea fi explicată după introducerea unei noi noţiuni, aceea de hibridizare. Consideraţii analoage prevăd pentru amoniac forma de piramidă triunghiulară cu unghiul dintre legături 90°. Experimental se constată că într-adevăr molecula de amoniac

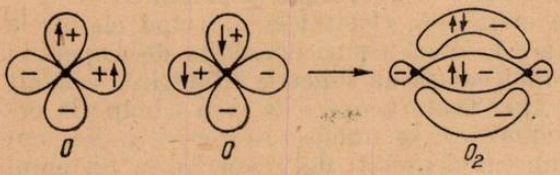


Fig. 6
Legătura chimică în molecula de oxigen.

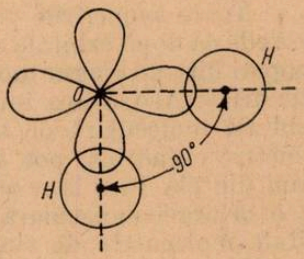


Fig. 7
Schema realizării acoperirii în molecula de H_2O.

se prezintă ca o piramidă triunghiulară, dar unghiul este de 108°. Consideraţii de hibridizare vor explica şi această diferenţă de unghi. Concluzia este că, în linii mari, geometria moleculelor de apă şi amoniac este corect prevăzută de model, cu toate diferenţele de unghi care apar. O situaţie

mult complicată se întîlnește atunci cînd abordăm studiul atomului de carbon. Conform schemei de completare a straturilor, carbonul trebuie să aibă doar doi electroni neîmperechiați, adică covalența 2. În realitate carbonul are valența 4 mai stabilă decît valența 2. Aceasta se poate explica prin decuplarea electronilor 2 *s*, cu care ocazie unul din ei trece pe orbitala 2*p* liberă, realizîndu-se configurația $2s^1\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$. Acest fenomen este permis de diferența energetică destul de mică dintre orbitalele 2*s* și 2*p* la atomul de carbon. În felul acesta carbonul apare de fapt cu 4 electroni neîmperecheați, dar aflați pe orbitale de tipuri diferite : *s* și *p*. Încercînd să explicăm geometria moleculei CH_4 folosind principiul maximei acoperiri, am ajunge la concluzia că trei legături sînt egale, a patra diferită, iar între legături apar unghiuri diferite. Situația aceasta este cu totul în dezacord cu experimentul, care indică pentru molecula de metan o configurație de tetraedru, cu atomul de carbon în centru, iar cei 4 atomi de hidrogen în cele patru vîrfuri.

Rezolvarea teoretică a acestei nepotriviri se face în felul următor : apropierea celor patru atomi de hidrogen identici, de atomul de carbon, schimbă distribuția de sarcină corespunzătoare orbitalei *s*, și celor trei orbitale *p*. Acest fenomen poate fi descris presupunînd că orbitalele *p* și cu orbitala *s* „se amestecă" într-un anumit fel, dînd patru orbitale echivalente, zise hibride. Această amestecare se descrie matematic destul de ușor, însă noi dăm aici doar rezultatele calculului. Fiindcă se hibridizează o orbitală *s* cu trei orbitale *p*, acest tip de hibridizare se numește sp^3. Ne mai interesează încă două tipuri de hibridizări : orbitala *s* cu două orbitale *p* (hibridizare sp^2) și o orbitală *s* cu o orbitală *p* (hibridizare *sp*). În primul caz se obțin trei orbitale hibride îndreptate spre vîrfurile unui triunghi echilateral, în al doilea caz două orbitale hibride care fac între ele un unghi de 180°. Forma tuturor acestor hibrizi este asemănătoare și este reprezentată în fig. 8. Deci legăturile din metan se formează prin acoperirea orbitalelor hibride ale atomului de carbon cu orbitalele *s* ale ato-

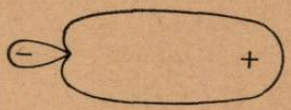


Fig. 8
Forma generală a hibrizilor *s*—*p*.

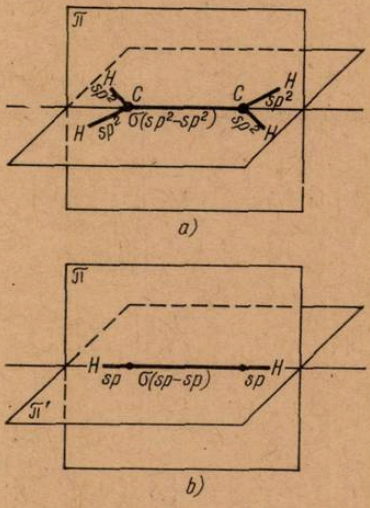


Fig. 9
a) Molecula de etenă. Legăturile σ sînt reprezentate schematic. Se indică planul de simetrie al acoperirii π. b) Molecula de acetilenă. Legăturile σ sînt reprezentate schematic. Se indică planurile de simetrie ale celor două acoperiri π.

milor de hidrogen. Concepția de hibridizare ne va ajuta să înțelegem configurația geometrică a moleculelor organice. De exemplu, molecula de etan se formează prin acoperirea orbitalelor hibride de la două grupe

metil. Nu este greu de văzut că aceasta este o acoperire de tip σ, avînd simetrie cilindrică. Datorită acestei simetrii cilindrice a acoperirii,cele două grupe metil se pot roti liber în jurul legăturii simple C—C. Dar între atomii de C pot lua naştere şi legături duble. În acest caz situaţia se prezintă puţin mai complicat : două orbitale p şi o orbitală s de la fiecare atom de carbon dau cîte trei hibrizi sp^2, una din orbitale p rămînînd perpendiculară pe planul în care se formează hibrizii sp^2. Situaţia este reprezentată schematic în fig. 9 a, unde sînt legăturile din molecula de etenă.

În cazul triplei legături, două orbitale p dau două acoperiri π, iar orbitala p rămasă se hibridizează cu orbitala s, dînd doi hibrizi sp (fig. 9b). Geometria moleculelor prevăzută de acest model corespunde perfect cu cea observată experimental. Totodată nu este greu de văzut că în jurul unei duble legături nu poate avea loc o rotaţie liberă, deoarece orice rotaţie ar micşora acoperirea π. Aceasta este şi justificarea existenţei izomerilor cis-trans la moleculele organice în care există o dublă legătură.

În afară de aceasta se poate face o corelaţie aproximativă între tăria legăturii chimice şi tipul de acoperire prin care aceasta se realizează.

Astfel, acoperirea $\sigma\,(s, p)$ este în general mai mică decît cea σ (s, hibrid) şi decît $\sigma\,(p, p)$. Apoi acoperirea $\sigma\,(p, p)$ este mai puternică decît $\pi\,(p, p)$, fapt valabil pentru toate moleculele organice. De remarcat că cele mai puternice legături sînt cele formate prin acoperiri σ hibrid-hibrid. În încheiere putem aminti, referitor la cazul moleculelor H_2O şi NH_3 că acea mărire de unghi necesară pentru a avea concordanţă cu valorile experimentale se datoreşte unei hibridizări parţiale între orbitalele s şi p atît dublu ocupate, cît şi simplu ocupate. Tocmai datorită faptului că participă şi orbitale dublu ocupate amestecarea este mai mică decît la cazurile tipice analizate pentru atomul de carbon.

CITITORII ÎNTREABĂ, CITITORII RĂSPUND

Pentru a veni în ajutorul cadrelor care se preocupă de organizarea laboratoarelor şcolare, de cercurile de elevi şi de alte probleme, inaugurăm o rubrică în paginile revistei în cadrul căreia să se facă un schimb de opinii. Publicăm pentru început două întrebări la care aşteptăm răspuns de la cititorii care pot să-l dea.

1. Cum se poate construi cu mijloace proprii un detector de radiaţii?

Prof. R. M. Oradea

2. Cum s-ar putea determina simplu, dimensiunea unor molecule?

Prof. M. R. Bucureşti

DIN VIAŢA SOCIETĂŢII

În zilele de 11—12 aprilie 1970, Societatea de Ştiinţe Fizice şi Chimie a organizat la Cluj, simpozionul cu tema : „Interacţiunea radiaţiilor cu corpul solid". Referatele prezentate de cadre din Institutele de Învăţămînt superior şi din Institutele de cercetare, referate cu un înalt nivel ştiinţific, au fost urmărite cu mult interes de numeroşi participanţi la simpozion.

I.P.I. — c. 5175

45 459

Lei 3

BIBLIOTECA „ASTRA"

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VII

5

MAI 1970

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR, 23, SECTOR 7, BUCUREȘTI–46, TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

Ing. *Agneta Cerbu*, stud. *Ionel Paliș* și *Gh. Ștefănescu*, București

1. Considerații asupra unora din proprietățile hidrurilor covalente 161

Prof. *Aurelia Nestorescu*, București.

2. Rezolvarea problemelor de chimie, mijloc important de corelare a chimiei cu matematica. 171

Conf. *G. Munteanu*, Brașov.

3. Efectul Compton 183

Uliu Florea, Craiova.

4. Cinematica relativistă a unui proces de ciocnire, cu două particule în starea inițială și finală. 194

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ.; **Teodor Bohățiel**, asist. univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor șef.

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Volumul VII, nr. 5 mai 1970

BIBLIOTECA „ASTRA" STBTU

CONSIDERAŢII ASUPRA UNORA DIN PROPRIETĂŢILE HIDRURILOR COVALENTE *)

Ing. *AGNETA BÂTCĂ-CERBU, studenţi IONEL PITIŞ şi GHEORGHE ŞTEFĂNESCU,* I. P. B.

Hidrogenul este primul element din sistemul periodic. El are numărul atomic $Z = 1$ şi structura electronică cea mai simplă : $1s^1$. Hidrogenul formează combinaţii cu toate elementele, exceptînd gazele inerte. Combinaţiile binare dintre hidrogen şi un alt element se numesc *hidruri.*

După structura şi proprietăţile lor hidrurile se împart în trei clase :

a. *Hidruri saline* sau ionice, combinaţii ale elementelor grupelor a I-a şi a II-a principale. Acestea conţin cationi metalici şi anionul hidrură : H^-. Ele au aspect şi proprietăţi de săruri, asemănătoare halogenurilor respective. În apă hidrolizează, formînd hidroxidul metalului şi hidrogen molecular. De ex. : $(Li^+ + H^-) + (H^+ + HO^-) = (Li^+ + HO^-) + H_2$.

b. *Hidruri interstiţiale*, combinaţii ale elementelor tranziţionale. Se formează prin absorbţia hidrogenului în golurile reţelei metalice, hidrurile rezultate avînd compoziţie variabilă (nu se respectă deobicei regula valenţei). Aspectul şi proprietăţile lor apropie această clasă de hidruri de aliaje.

c. *Hidruri covalente* sau moleculare, combinaţii ale elementelor din grupele a III-a pînă la a VII-a principale. Ele se mai numesc şi hidruri gazoase, deoarece, cu mici excepţii, la temperatura ambiantă sînt gaze. În această clasă de combinaţii hidrogenul se leagă de elemente printr-o covalenţă simplă polară, realizînd substanţe moleculare cu formulă bine definită în toate stările de agregare. Elementele ce se unesc cu hidrogenul se află în starea lor de valenţă minimă. În funcţie de valenţa elementului se realizează molecule ce diferă prin compoziţie şi formă (tabela 1).

Compoziţia celor mai simple hidruri covalente corespunde formulei generale EH_{8-n}, cu excepţia hidrurii de bor care are formula $(EH_n)_2$ în care n este egal cu numărul grupei din sistemul periodic. Prin formarea a $(8-n)$ legături cu hidrogenul elementele dobîndesc configuraţie electronică de gaz inert, realizînd octetul.

Forma moleculelor de hidrură este determinată de orientarea în spaţiu a orbitelor care realizează legătura dintre hidrogen şi element şi diferă de la o grupă la alta precum urmează (tabela 1) :

1. Hidrurile elementelor grupei a VII-a (halogene) sînt *lineare.*
2. Hidrurile elementelor grupei a VI-a (calcogene) sînt *unghiulare.* La apă unghiul dintre legături este de 104,5° şi se datoreşte unei stări

*) Lucrare prezentată la Sesiunea de comunicări a cercurilor Ştiinţifice Studenţeşti, I.P.B. 1968.

Tabela 1

Constante fizico-chimice ale hidrurilor covalente

Grupa	Perioada	Formula generală	Formula moleculară	Masa moleculară	Forma moleculelor	Unghiul α (°)	Energia legăturii E—H (Kcal/mol)	ΔH_{form} (Kcal/mol)
VII	II	HE	HF	20,0	Liniară	—	134,6	−64,45
	III		HCl	36,5		—	103,2	−21,89
	IV		HBr	80,9		—	87,5	− 8,30
	V		HI	127,9		—	71,4	+ 5,90
	VI		(HAt)	—			f. instabil	
VI	II	H_2E	H_2O	18,0	Unghiulară	104,5	110,6	−57,8(g) −68,3(l)
	III		H_2S	34,0		92,2	81,1	− 5,3
	IV		H_2Se	80,9		91,0	66,1	+18,5
	V		H_2Te	129,6		89,5	57,5	+34,2
	VI		(H_2Po)	—		—	f. instabil	
V	II	H_3E	NH_3	17,0	Piramidală	107,3	93,4	−11,4
	III		PH_3	34,0		93,5	76,4	+ 2,2
	IV		AsH_3	77,9		91,8	58,6	+43,5
	V		SbH_3	124,7		91,3	—	+82,0
	VI		BiH_3	212,0		—	f. instabil	
IV	II	H_4E	CH_4	16,04	Tetraedrică	109 28	98,8	−17,87
	III		SiH_4	32,1			70,4	− 8,7
	IV		GeH_4	76,6			instabil	
	V		SnH_4	122,7			instabil	
	VI		PbH_4	211,2			f. instabil	
III	II	$(EH_3)_n$	$(BH_3)_2$	27,6		90	—	—

hibridizate de tip sp^3 a celor 4 orbitali din stratul de valență a oxigenului, hibridizare deformată de perechile de electroni neparticipante la legătură (fig. 1 a). La hidrurile celorlalte elemente din grupă, unghiul este

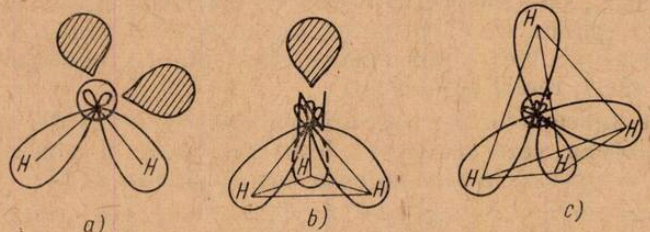


Fig. 1

apropiat de 90° și indică o stare de valență nehibridizată, legăturile făcîndu-se între doi orbitali $2p$ ai atomilor de S, Se și Te și cîte un orbital $1s$ al atomului de hidrogen.

3. Hidrurile elementelor din grupa a V-a au formă *piramidală*. La amoniac, unghiul de 107° atestă o hibridizare de tip sp^3 a celor 4 orbitali de pe stratul de valenţă al azotului, deformată de perechea de electroni neparticipantă la legătură (caz similar cu cel din apă, fig. 1 b). La celelalte hidruri din grupă unghiul dintre legături este aproximativ de 90°, orbitalii fiind în stare nehibridizată.

4. Hidrurile elementelor grupei a IV-a au toate formă *tetraedrică* unghiul dintre legături fiind de 109°28′. Aceasta indică o hibridizare totală de tip sp^3 a orbitalilor care realizează legătura (fig. 1c)

5. Hidrura de bor are formula brută BH_3. Dar această combinaţie este deficitară în electroni şi se prezintă în stare liberă sub formă de dimer în care asocierea celor două molecule de BH_3 se face prin intermediul a doi atomi de hidrogen (punte de hidrogen), rezultînd o moleculă ce conţine două legături tricentrice, cu formula moleculară B_2H_6 (diboran, tabela 1). Hidrurile celorlalte elemente din grupă sînt de asemenea deficitare în electroni de aceea se prezintă sub formă polimerizată. Hidrura de aluminiu prezintă un grad înalt de polimerizare $(AlH_3)_n$. Din cauza deficitului de electroni aceste hidruri pot adiţiona hidruri ionice rezultînd hidruri complexe, de exemplu : $AlH_3+(Li^+ + H^-) = (Li^+ + AlH_4^-)$ numită alanat de litiu. Ionul AlH_4^- are o formă tetraedrică atestînd o hibridizare sp^3 a celor 4 legături Al—H.

Forma moleculelor influenţează proprietăţile hidrurilor covalente. În funcţie de locul ocupat în sistemul periodic de elementele ce se unesc cu hidrogenul, hidrurile covalente diferă prin masă, polaritate, stabilitate etc. (tabela 1,3). Urmărind variaţia proprietăţilor lor în sistemul periodic apar o serie de regularităţi care se datoresc variaţiei periodice a proprietăţilor elementelor, variaţie determinată la rîndul ei de caracteristicile structurale ale atomilor.

Variaţia proprietăţilor chimice şi fizice ale acestei clase de hidruri poate fi urmărită după schimbarea *caracterului electrochimic* al elementelor ce se unesc cu hidrogenul.

Caracterul electrochimic al elementelor depinde în general de numărul electronilor aflaţi pe stratul de valenţă şi de numărul straturilor electronice din atom, respectiv de raza atomică (tab. 2). *Caracterul electronegativ* (metaloidic) este cu atît mai accentuat cu cît numărul electronilor de valenţă este mai mare şi raza atomică mai mică. *Caracterul electropozitiv* (metalic) variază invers. Ca urmare, caracterul electronegativ al elementelor care, unindu-se cu hidrogenul, formează hidruri covalente creşte în perioade de la stînga la dreapta şi scade în grupe de sus în jos, această variaţie fiind caracteristică tuturor elementelor care au electronii de valenţă distribuiţi în subnivelele *s* şi *p* şi se găsesc în grupele principale ale sistemului periodic, numite elemente tipice sau principale.

Pentru exprimarea caracterului electrochimic al elementelor aflate într-o combinaţie covalentă se pot folosi *coeficienţii de electronegativitate* (X) calculaţi de L. Pauling (1931) sau de Albert şi Rochow (1958). Valorile obţinute de cei din urmă sînt cuprinse în tabela 2. Cu cît valoarea lui X este mai mare, elementul este mai electronegativ şi invers. Valorile lui X cresc în perioade şi scad în grupe.

Caracterul electrochimic al elementelor se mai poate aprecia şi din valoarea energiei de ionizare primară (respectiv energia necesară smulgerii unui electron din atom, exprimată în Kcal/mol). Cu cît valoarea energiei de ionizare este mai mare, elementul este în general mai electro-

Tabela 2

Constante fizico-chimice ale elementelor care formează hidruri-covalente

Grupa	Electroni de valență	Perioada	Simbolul	Raza covalentă * (Å)	Coeficient de electro-negativi-tate **	Energie de ionizare primară (Kcal/mol)
I	1	I	H	0,37	2,1	313
VII	7	II	F	0,72	4,1	402
		III	Cl	0,99	2,83	300
		IV	Br	1,14	2,74	273
		V	I	1,33	2,21	241
		VI	At	—	1,96	—
VI	6	II	O	0,73	3,50	314
		III	S	1,02	2,44	239
		IV	Se	1,16	2,48	225
		V	Te	1,35	2,01	208
		VI	Po	—	1,76	—
V	5	II	N	0,75	3,07	336
		III	P	1,06	2,06	254
		IV	As	1,19	2,20	231
		V	Sb	1,38	1,82	199
		VI	Bi	1,46	1,67	185
IV	4	II	C	0,77	2,50	260
		III	Si	1,11	1,74	188
		IV	Ge	1,22	2,02	187
		V	Sn	1,41	1,72	169
		VI	Pb	1,47	1,55	171
III	3	II	B	0,82	2,01	191

* După Pauling.
** După Albert-Rochow.

negativ şi invers (tabela 2). Energia de ionizare primară creşte în general în perioade şi scade în grupe.

Caracterul electrochimic al elementelor determină în primul rînd *stabilitatea* hidrurilor covalente. Cu cît electronegativitatea elementului (X_E) este mai mare ca a hidrogenului (X_H) cu atît hidrura este mai stabilă. Elementele ale căror coeficient de electronegativitate este egal sau mai ales mai mic decît al hidrogenului ($X_E \ll X_H$) formează hidruri deosebit de instabile.

Stabilitatea hidrurilor se poate aprecia dintr-o serie de mărimi fizico-chimice dintre cele mai concludente fiind, *căldura de formare* (căldura degajată sau absorbită la formarea hidrurii din elemente în kcal/mol), notată cu ΔH_{form}. Valorile negative ale lui ΔH_{form} indică procese exoterme iar cele pozitive procese endoterme. Cu cît valoarea negativă a

lui ΔH_{form} este mai mare, stabilitatea hidrurii este și ea mai mare. Hidrurile cu ΔH_{form} pozitivă sînt deosebit de instabile.

Din tabela 1 rezultă că valorile negative ale lui ΔH_{form} cresc în perioade o dată cu creșterea lui X_E. În grupe, o dată cu descreșterea lui X_E valorile negative ale lui ΔH_{form} scad și apar valori pozitive din ce în ce mai mari.

Stabilitatea hidrurilor covalente se mai poate urmări și din valoarea *energiei legăturii* E—H (tabela 1). Cu cît energia de legătură este mai mare cu atît hidrura este mai stabilă. Din tabela 1 rezultă că energia de legătură, deci și stabilitatea, cresc în perioade și scad în grupe în același sens cu coeficientul de electronegativitate al elementelor, X_E.

După valoarea căldurilor de formare și a energiilor de legătură se poate stabili ordinea descrescătoare a stabilității hidrurilor covalente : $HF > H_2O > HCl > CH_4 > NH_3 > SiH_4 > HBr > H_2S > PH_3 > HI > SeH_2 > TeH_2 > AsH_3 > SbH_3$. Astfel hidrura cea mai stabilă este acidul fluorhidric urmat de apă, amoniac, etc. iar cele mai instabile sînt hidrurile elementelor de la baza grupelor (Pb, Bi, Po, At etc). O stabilitate crescută se remarcă la hidrurile grupei a IV-a. Deși aceste hidruri ar trebui să fie (în fiecare perioadă) cele mai instabile, ele prezintă dimpotrivă o stabilitate mai mare decît hidrurile grupei vecine. Cauzele acestei abateri de la regula generală sînt de ordin steric : forma tetraedrică a moleculelor, determinată de hibridizarea de tip sp^3 a orbitalilor de legătură imprimă acestor hidruri o stabilitate deosebit de mare. Astfel metanul (CH_4) este mai stabil ca amoniacul, iar monosilanul (SiH_4) mai stabil chiar și decît hidrogenul sulfurat.

Ca urmare a instabilității hidrurilor covalente au loc reacții de descompunere termică de forma : $EH_m \rightleftarrows 1/x\ E_x + m/2\ H_2$, din care rezultă hidrogenul, un puternic reducător. Astfel se explică *caracterul reducător* manifestat de această clasă de compuși. Puterea reducătoare variază invers cu stabilitatea lor. Șirul descrescător al stabilității hidrurilor coincide cu cel crescător al caracterului reducător. Astfel dintre cele mai puternic reducătoare sînt hidrurile elementelor din stînga perioadelor (cu excepția grupei a IV-a) și mai ales de la baza grupelor, adică hidrurile elementelor mai slab electronegative. Hidrurile celor mai electronegative elemente, acidul fluorhidric și apa nu manifestă caracterul reducător, datorită marii lor stabilități.

Cele menționate se pot ilustra printr-o serie de reacții chimice. De exemplu, acidul sulfuric concentrat este redus la cald de toate hidrurile din șirul de mai sus începînd cu acidul bromhidric, dar nu mai este redus de celelalte hidruri care-l preced :

$2\ HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2 + 2H_2O$ $\quad$ $2\ PH_3 + 3H_2SO_4 = 2P + 3SO_2 + 6H_2O$

$H_2S + H_2SO_4 = S + SO_2 + 2H_2O$ $\quad$ $HI + H_2SO_4 = I_2 + SO_2 + 2H_2O$

Din cauza acestor reacții, acizii bromhidric și iodhidric nu pot fi obținuți prin metoda clasică de preparare a acizilor dintr-o sare a lor și acidul sulfuric concentrat, iar hidrogenul sulfurat și fosfina nu pot fi uscați prin metoda „clasică" de uscare a gazelor cu ajutorul acidului sulfuric concentrat.

Caracterul reducător al hidrurilor covalente se poate aprecia din valoarea potențialului normal de oxidoreducere ($e°$ V). Cu cît valoarea negativă a lui $e°$ este mai mare hidrura are caracter reducător mai puternic. Astfel, în perioade, valoarea negativă a lui $e°$ scade cu creșterea lui Z, iar în grupe crește (tabela 3).

Tabela 3

Potențiale normale de oxidoreducere ale unor hidruri covalente

Procesul de electrod	e° (V) (25°C ; p=1 at)	Procesul de electrod	e° (V) (25°C ; p=1 at)
$2\,HF - 2e = F_2 + 2H^+$	+ 3,06	$2NH_3 - 6e = N_2 + 6H^+$	+ 0,057
$2\,HCl - 2e = Cl_2 + 2H^+$	+ 0,99	$PH_3 - 3e = P_{(alb)} + 3H^+$	+ 0,06
$2\,HBr - 2e = Br_2 + 2H^+$		$AsH_3 - 3e = As + 3H^+$	− 0,61
$2\,HI - 2e = I_2 + 2H^+$		$SbH_3 - 3e = Sb + 3H^+$	− 0,51
$H_2O - 2e = O + 2H^+$	+ 2,42	$BiH_3 - 3e = Bi + 3H^+$	
$H_2S - 2e = S + 2H^+$		$CH_4 - 4e = C_{(grafit)} + 4H^+$	− 0,13
$H_2Se - 2e = Se + 2H^+$	+ 0,17	$SiH_4 - 4e = Si + 4H^+$	
$H_2Te - 2e = Te + 2H^+$	− 0,40	$GeH_4 - 4e = Ge + 4H^+$	
$H_2Po - 2e = Po + 2H^+$	− 0,72	$SnH_4 - 4e = Sn + 4H^+$	− 1,07
		$PbH_2 - 2e = Pb + 2H^+$	− 1,50

O altă proprietate chimică caracteristică hidrurilor covalente este *aciditatea* lor. În soluții apoase caracterul acid se manifestă numai la unele hidruri, numite și hidracizi. El depinde în ultimă instanță de numărul protonilor din nucleul elementului (Z). Cu cît Z este mai mare, nucleul respinge mai puternic protonul (nucleul de hidrogen) și deci disociația electrolitică a moleculei de hidrură este mai avansată. De aceea în fiecare perioadă caracterul acid al hidrurilor covalente crește

Tabela 3 b

Aciditatea unor hidruri covalente

Formula moleculară	Gradul aparent de disociere (la 18° în sol 0,1n) (%)	Constanta de disociere primară : K_{a_1}
HF	10	$6{,}61 \times 10^{-4}$
HCl	92,6	$1{,}0 \times 10^{7}$
HBr	93,6	$1{,}0 \times 10^{9}$
HI	95	$1{,}0 \times 10^{11}$
H_2O		$\sim 10^{-14}$
H_2S		$8{,}7 \times 10^{-8}$
H_2Se		$1{,}9 \times 10^{-4}$
H_2Te		$2{,}3 \times 10^{-3}$

de la stînga la dreapta, cei mai puternici acizi fiind hidrurile halogenilor De exemplu în perioada III-a, SiH_4 și PH_3 nu disociază electrolitic în soluții apoase ; H_2S este un acid slab iar HCl este un acid tare (tabela 3b). În grupe, tăria acizilor crește o dată cu creșterea lui Z. De exemplu

în grupa a VI-a apa are caracter neutru, H_2S caracter slab acid iar ultimul H_2Te are caracterul acid cel mai pronunțat din grupă. Dintre hidrurile covalente cel mai puternic acid este cel iodhidric. Caracterul foarte slab acid al hidrurii fluorului (acidul fluorhidric) se datorește nu numai valorii scăzute a lui Z ci și asocierii moleculelor prin legături de hidrogen (vezi mai departe) ceea ce împiedică disocierea electrolitică.

Hidrurile covalente care nu pun în libertate protoni în soluție apoasă își manifestă în alt mod caracterul acid. Azotul de exemplu formează amiduri (NH_2Na-amidura de sodiu), imiduri ($NHNa_2$-imiduia de sodiu) sau azoturi, numite și nitruri (NNa_3-azotura de sodiu) care pot fi considerate ca săruri derivate de la amoniac prin înlocuirea hidrogenului cu cationi. În mod similar, fosfurile, arseniurile, siliciurile și unele carburi pot fi considerate ca săruri ale hidrurilor covalente respective (fosfină, hidrogenul arseniat, monosilanul sau metanul).

O particularitate a hidrurilor elementelor grupei a V-a este *bazicitatea* manifestată în soluții apoase. Aceasta se datorește prezenței unei perechi de electroni neparticipanți la legătură, la atomii ce se unesc cu hidrogenul și care determină afinitatea față de proton. Bazicitatea scade în grupă fiind maximă la amoniac și dispare la hidrurile de stibiu și bismut care au un slab caracter acid.

În soluții apoase amoniacul adiționează un proton printr-o legătură covalentă coordinativă transformîndu-se în cationul monovalent amoniu (NH_4^+) de formă tetraedrică (datorită unei hibridizări totale sp^3 a orbitalilor de legătură) care are proprietăți asemănătoare cationilor alcalini (mai ales potasiu și rubidiu).

$$H{:}\ddot{N}{:} + (H^+ + HO^-) \rightleftarrows \left(H{:}\ddot{N}{:}H^{+} + HO^- \right),$$

ia naștere astfel hidroxidul de amoniu, o substanță ionică, care există numai în soluții apoase și este formată din cationul amoniu și anionul hidroxil care conferă soluției caracterul bazic. Dacă protonul adiționat de amoniac la molecula sa provine dintr-un acid, se formează săruri de amoniu : $\ddot{N}H_3 + (H^+ + Cl^-) = (NH_4^+ + Cl^-)$. În mod analog se formează și cationul fosfoniu (PH_4^+) dar numai în prezența unui exces de protoni, adică în mediu acid, cînd rezultă săruri de fosfoniu. La hidrogenul arseniat, formarea cationului arsoniu (AsH_4^+) nu este pe deplin dovedită.

Ca și proprietățile chimice ale hidrurilor covalente și cele fizice înregistrează variații periodice.

O proprietate fizică importantă a acestei clase de substanțe este *polaritatea* moleculelor. Polaritatea hidrurilor covalente depinde în primul rînd de caracterul electrochimic al elementelor ce se combină cu hirogenul, respectiv de proporția de ionicitate a legăturii E—H (tabela 3). La rîndul ei polaritatea influențează celelalte proprietăți fizice ale hidrurilor.

Polaritatea moleculelor de hidrură covalentă, exprimată prin momentul de dipol (μ) și măsurată în Debye, este cu atît mai mare, în general, cu cît elementul care se unește cu hidrogenul este mai electronegativ respectiv procentul de ionicitate a legăturii E—H este mai mare. (tabela 4). Intervine însă un factor suplimentar și anume forma moleculelor. Moleculelor perfect simetrice cum sînt cele tetraedrice ale hidrurilor grupei a IV-a sînt nepolare (deși legăturile C—H, Si—H etc. sînt polare) deoarece polaritatea celor 4 legături se anulează reciproc. O situație

similară prezintă și diboranul. Aceste hidruri prezintă proprietăți caracteristice substanțelor moleculare nepolare.

În perioade, începînd din grupa a V-a, polaritatea hidrurilor covalente crește, o dată cu creșterea lui X_E, iar în grupe scade o dată cu descreșterea lui X_E. Cele mai puternic polare sînt hidrurile elementelor perioadei a II-a (exceptînd metanul și diboranul) și în primul rînd acidul fluorhidric.

Tabela 4

Proprietăți fizico-chimice ale hidrurilor covalente

Formula moleculară	$X_E - X_H$	% de ionicitate a legăturii E—H	Polaritatea μ (D)	Temperatura de topire (°C) p = 1 at	Căldura de topire Kcal/mol	Temperatura de fierbere ~ (°C) p = 1 at	Căldura de vaporizare Kcal/mol
HF	2,00	63	1,92	— 92,3	1,09	+ 19,4	6,15
HCl	0,73	12,9	1,03	—112,0	0,47	— 83,7	3,86
HBr	0,64	10,2	0,79	— 88,5	0,57	— 67,0	4,21
HI	0,11	0,55	0,38	— 50,8	0,68	— 35,4	4,73
H_2O	1,40	39	1,84	0	1,44	+100	9,73
H_2S	0,34	2,8	0,92	— 82,9	0,57	— 61,8	4,46
HeSe	0,38	3,6	—	— 64	0,60	— 42	4,88
H_2Te	0	0	—	— 49	1,67	— 2,2	5,65
NH_3	0,97	21,1	1,46	— 77,7	1,35	— 33,4	5,58
PH_3	0,04	0,2	0,55	—133,5	0,27	— 87,8	3,49
AsH_3	0,1	0,5	0,16	—113,5	0,56	— 58,5	4,18
SbH_3	—	—	—	— 88,5	—	— 17	5,06
BiH_3	—	—	—	—	—	+ 22	—
CH_4	0,40	4	0	—184,0	0,22	—161,4	1,93
SiH_4	—	—	0	—185,0	0,16	—112	2,96
GeH_4	0,08	0,4	0	—165	0,20	— 88	3,36
SnH_4	—	—	0	—150	—	— 52	—
PbH_4	—	—	0	—	—	—	—
B_2H_6	0,09	0,45	0	—165,5	1,06	— 92,5	3,68

În cele ce urmează ne propunem să analizăm pe scurt unele din proprietățile fizice ale hidrurilor covalente. Aceste proprietăți depind în primul rînd de natura forțelor ce acționează între particule. Între moleculele de hidrură se nasc forțe de coeziune numite forțe Van der Waals, după numele descoperitorului lor. Forțele Van der Waals sînt forțe slabe, energia de legătură fiind de ordinul a cîtorva Kcal/mol. Aceste forțe acționează între moleculele de hidrură în toate cele trei stări de agregare și sînt cu atît mai puternice cu cît masa moleculară și polaritatea moleculelor sînt mai mari și cu cît distanța dintre molecule (respectiv temperatura) este mai mică.

Între moleculele unora dintre hidrurile covalente acționează și legături suplimentare, realizate de hidrogen, numite din această cauză

legături de hidrogen sau legături de proton. Aceste legături suplimentare provoacă, cum vom vedea în continuare, anomalii în comportarea fizică a hidrurilor respective (acidul fluorhidric, apa, și amoniacul și în mai mică măsură la metan).

Temperatura de topire, sau punctul de topire este acea temperatură la care rețeaua cristalină a substanței se distruge ca urmare a ruperii legăturilor dintre particule (cauzată la rîndul ei de creșterea energiei cinetice a particulelor aflate în nodurile rețelei cristaline). Hidrurile covalente cristalizează într-o rețea de tip molecular, în nodurile ei fiind molecule între care acționează forțe Van der Waals. Acestea fiind forțe slabe, energia de rețea este relativ mică iar temperaturile de topire scăzute (tabela 4). În perioade, pe măsură ce masa moleculară și mai ales polaritatea hidrurilor crește, se înregistrează o ușoară creștere a temperaturilor de topire. În grupe, o dată cu creșterea masei moleculare temperaturile de topire cresc de asemenea, creșterea este însă relativ mică deoarece, pe măsură ce coborîm în grupă, concomitent cu creșterea masei moleculare scade polaritatea hidrurilor. În cazul substanțelor nepolare, creșterea temperaturii de topire în grupă este mult mai pronunțată. Acest fenomen se poate ilustra cu următorul exemplu : diferența dintre temperaturile de topire ale acidului clorhidric ($M_{HCl} = 36,5$; $P_t = -114,8$) și ale acidului iodhidric ($M_{HI} = 127,91$; $P_t = -50,7°$) este de aproximativ 61° la o diferență de masă de 91,4 u.m.a. Diferența dintre temperaturile de topire a două substanțe nepolare cum sînt clorul ($M_{Cl} = 70,90$; $P_t = -34°$) și bromul ($M_{Br} = 159,82$; $P_t = +59°$) la o diferență de masă de 89,9 u.m.a. (deci apropiată ca valoare de primul caz) este de 125°, aproximativ de două ori mai mare.

În general temperaturile de topire (și cele de fierbere) sînt mai ridicate la hidrurile polare decît la cele nepolare și sînt cu atît mai mari cu cît polaritatea este mai accentuată. Influența polarității se poate ilustra pe un exemplu : două substanțe cu masă moleculară apropiată, mono-silanul (SiH_4) și acidul clorhidric ($M_{HCl} = 36,5$) ar trebui să se topească la temperaturi apropiate. Dar cum prima este nepolară ($\mu = 0$) iar cea de a doua puternic polară ($\mu = 1,03\ D$) diferența dintre temperaturile de topire este de 70° (tabela 4).

Hidrurile elementelor grupei a IV-a fiind nepolare înregistrează în fiecare perioadă cele mai scăzute temperaturi de topire (tab. 4).

Hidrurile elementelor puternic electronegative din perioada II-a (HF, H_2O și NH_3) a căror molecule sînt legate suplimentar prin legături de hidrogen se topesc la temperaturi mai ridicate decît omologii lor superiori (deși au masă moleculară mai mică). Această abatere se explică prin energia de rețea excesiv de mare determinată în parte de polaritatea foarte mare a acestor hidruri și în parte de legăturile suplimentare de hidrogen, a căror energie este de ordinul a 2...8 Kcal/mol (ea fiind o legătură mai slabă decît cea covalentă și cam de același ordin cu cele Van der Waals). Gradul de polimerizare a moleculelor de hidrură prin legături de hidrogen scade cu creșterea temperaturii, fiind maxim în stare solidă. Ca urmare, la topire o parte din aceste legături se rup, adică are loc o depolimerizare parțială a moleculelor ceea ce necesită o energie suplimentară, deci o temperatură de topire mai mare. Temperatura de topire cea mai ridicată o are apa la care diferența dintre gradul de polimerizare în stare solidă (gheață) și lichidă este cea mai mare.

Căldura de topire (respectiv căldura necesară transformării substanței din stare solidă în cea lichidă la punctul de topire) a hidrurilor cova-

lente variază în același sens cu temperaturile de topire și anume crește în perioade și în grupe, este minimă la hidrurile grupei a IV-a și la diboran (hidruri nepolare) și are valorile cele mai ridicate la hidrurile de fluor, oxigen și azot între moleculele cărora acționează legături de hidrogen. Căldura de topire cea mai ridicată o are apa (tabela 4).

Temperatura de fierbere și *căldura de vaporizare* ale hidrurilor covalente prezintă variații similare cu celelalte două proprietăți discutate anterior, deoarece și în stare lichidă aceste substanțe rămîn moleculare, între moleculele de lichid existînd aceleași interacțiuni ca și în solid. Astfel, temperatura de fierbere și căldura de vaporizare cresc în perioade și în grupe, sînt minime la hidrurile elementelor grupei a IV-a și la diboran și au valorile cele mai ridicate la acidul fluorhidric, apă și amoniac. Valorile maxime le înregistrează apa ($P_f = 100°C$ la presiunea de 760 mm col.Hg și $\Delta H_{vap} = 1{,}437$ Kcal/mol).

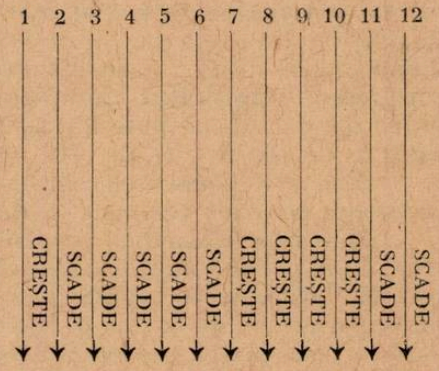
Faptul că apa și nu acidul fluorhidric (care este cel mai polar) înregistrează valorile maxime, se datorește comportării diferite a celor două substanțe la punctul de fierbere. Acidul fluorhidric trece în stare de vapori sub formă de dimer (H_2F_2) deci nu necesită o depolimerizare a moleculelor în momentul fierberii. În schimb apa în stare de vapori este monomeră de aceea moleculele ei consumă energie suplimentară pentru depolimerizarea lor totală, ceeace necesită o temperatură de fierbere mai ridicată (cu 80,6° mai mult ca HF). Acest fenomen reprezintă totodată un exemplu a influenței ce o are legătura de hidrogen asupra proprietăților fizice ale acestor hidruri.

Tabela 5

Variația proprietăților fizico-chimice ale hidrurilor covalente

Grupa / Perioada	III	IV	V	VI	VII
II	B_2H_6	CH_4	NH_3	H_2O	HF
III		SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
IV		GeH_4	AsH_3	H_2Se	HBr
V		SnH_4	SbH_3	H_2Te	HI
VI		PbH_4	BiH_3	—	—

1	Raza covalentă a elem.	→ SCADE
2	Electronegativitatea elem.	→ CREȘTE
3	ΔH_{form} (exoterm) a hidrurii	→ CREȘTE
4	Energia legăturii E—H	→ CREȘTE
5	Temperatura de disoc. term.	→ CREȘTE
6	Stabilitatea hidrurii	→ CREȘTE
7	Potențialul de oxidoreducere	→ SCADE
8	Caracterul reducător	→ SCADE
9	Sarcina nucleului (Z) a elem.	→ CREȘTE
10	Caracterul acid al hidrurii	→ CREȘTE
11	% de ionicitate a legăturii	→ CREȘTE
12	Polaritatea moleculei hidrură	→ CREȘTE



În tabela 5 se încearcă o reprezentare schematică a variației principalelor caracteristici și proprietăți ale hidrurilor covalente în sistemul periodic.

În afara hidrurilor discutate, majoritatea elementelor considerate formează și alte hidruri covalente. Numărul cel mai mare este format

Tabela 6

Diferite hidruri covalente

Elementul care formează hidrura	Felul hidrurii
F	—
Cl	—
Br	—
I	—
O	H_2O_2 (peroxid de hidrogen)
S	H_2S_n n = 3...7 (hidrogen polisulfurat)
Se	se cunosc poliseleniuri, săruri ale hidrogenului poliseleniat (inexistent)
Te	—
N	N_2H_4 (hidrazină); HN_3 (acid azothidric)
P	P_2H_4 (difosfină)
As	$(AsH_2)_n$; As_2H; As_2H_4.
Sb	—
Bi	—
C	HIDROCARBURI
Si	Polisilani; SiH.
Ge	Poligermani
Sn	Sn_2H_2
Pb	PbH_2; PbH.
B	borani; BH.

de elementele din grupa a IV-a, carbonul, siliciul, germaniul și borul din grupa a III-a. Carbonul excelează prin cel mai mare număr de hidruri covalente formate, cunoscute sub numele de hidrocarburi; îi urmează siliciul și borul care formează silanii și respectiv boranii, apoi germaniul (germanii). Elementele halogene formează numai un singur rînd de hidruri (tabela 6).

REZOLVAREA PROBLEMELOR DE CHIMIE*)

mijloc important de corelare a chimiei cu matematica

Prof. *AURELIA NESTORESCU*, București

1. *Conexiunea cunoștințelor de chimie, fizică și matematică în rezolvarea problemelor.*

Una din principalele căi ale formării gîndirii logice a elevilor o constituie formularea și propunerea spre rezolvare a problemelor, atît

*) Acest articol reprezintă rezumatul unei părți din lucrarea susținută pentru obținerea gradului didactic II în ianuarie 1969 și a fost prezentată la sesiunea de lecturi pedagogice a Municipiului București în ianuarie 1969.

în scopul dezvoltării intelectuale, în general, şi al dezvoltării gîndirii ştiinţifico-tehnice, în special, cît şi în scopul acumulării cunoştinţelor, priceperilor şi deprinderilor.

Printre noţiunile căpătate la alte discipline cunoaşterea şi folosirea noţiunilor de matematică este foarte utilă atît în formularea corectă şi riguroasă a problemelor de chimie, cît şi prin punerea la dispoziţie a instrumentului matematic diferenţiat pe clase.

2. *Utilizarea simbolisticii matematicii moderne în chimie.*

Prin activitatea desfăşurată la catedră, şi îndeosebi prin activităţile care o completează — cum ar fi organizarea cercurilor de elevi, profesorul de chimie trebuie să dovedească elevilor că chimia devine din ce în ce mai mult o ramură a matematicii aplicate.

Din acest motiv, am considerat că un rol important al profesorului de chimie este acela de a indica elevilor să utilizeze în rezolvarea problemelor de chimie acei algoritmi de calcul care sînt bine cunoscuţi de la matematică şi care le permit rezolvarea unor probleme mai complexe prin metode stereotipe.

Pe de altă parte, este bine cunoscut că de la începutul secolului nostru matematica consideră neriguroasă, în relaţiile unde nu intervin valori numerice, simbolistica utilizată încă în chimie. În consecinţă nu este corect a se scrie semnele $(+)$, $(-)$, $(=)$ între simboluri şi formule care reprezintă substanţe de natură diferită. De aceea am considerat că şi în ceea ce priveşte folosirea cunoştinţelor de matematică în problemele de chimie, trebuie făcut un salt calitativ atît în formularea cît şi în rezolvarea lor, cel puţin în următoarele domenii: utilizarea simbolisticii din teoria mulţimilor, sistemele de ecuaţii algebrice liniare, reprezentări grafice.

Utilizarea simbolisticii moderne din teoria mulţimilor, în relaţiile dintre substanţele chimice se poate rezuma la următoarele simboluri:

$(\cup)$ reuniunea în loc de $(+)$.
$(\cap)$ intersecţia în loc de $(-)$.
relaţiile de apartenenţă $(\subset)$ include,
$(\supset)$ este inclus,

cît mai ales relaţia de implicaţie $(\Rightarrow)$ în loc de $(=)$.

Simbolurile de $(+)$, $(-)$ şi $(=)$ vor rămîne deci numai în relaţiile între valori cantitative ale substanţelor, adică atunci cînd se exprimă o reacţie în număr de moli, greutate sau volum.

De exemplu, în loc de: (cum se scrie acum)

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

se poate reprezenta riguros astfel:

$$NaOH \cup HCl \Rightarrow NaCl \cup H_2O.$$

Sau o reacţie de descompunere, în loc de:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

se poate reprezenta riguros astfel:

$$2KClO_3 \Rightarrow 2KCl \cup 3O_2.$$

În acest fel o reacție chimică poate fi considerată ca reuniunea a două sau mai multe substanțe care, în procesul de reacție implică formarea unui compus chimic sau a unei reuniuni de compuși chimici.

3. *Utilizarea ecuațiilor algebrice în probleme de chimie.*

Pe linia mecanizării calculului, prin folosirea unui algoritm de calcul bine cunoscut de elevi, un rol important îl are utilizarea metodei lui Krammer, pentru rezolvarea sistemelor de ecuații algebrice liniare (pe lîngă metodele substituției și reducerii). Această metodă simplifică mult calculele în anumite probleme de o dificultate mai mare. Pe de altă parte, știm că la calculatoarele moderne se folosesc în rezolvarea sistemelor de ecuații algebrice, metoda lui Krammer sau alte metode mai simplificate deduse din metoda lui Krammer. În consecință, prin acest mijloc, pe lîngă faptul că utilizăm un algoritm mai simplu, deprindem pe elevi cu calculul determinanților, care le va fi de un real folos în activitate, acelora care se vor dedica disciplinelor exacte.

Prin folosirea acestor metode, elevii vor fi deprinși pentru studiul disciplinelor exacte cu cerințe unitare, cu metode unitare. Cîteva *exemple concrete.*

1. Pin precipitarea a 10 g amestec de soluții de concentrație 6% de sulfat de potasiu și sulfat de sodiu cu o soluție de clorură de bariu, s-au obținut 0,922 g precipitat de sulfat de bariu. Să se stabilească proporția celor doi sulfați în amestec.

Soluția :

Rezolvare prin metodele folosite în prezent :

a) Calculăm cantitatea totală de săruri din 10 g soluție 6%.

$$\frac{100}{10} = \frac{6}{x}\ ;\ x = 0{,}5 \text{ g amestec } K_2SO_4 \text{ și } Na_2SO_4$$

Ecuațiile chimice ale reacțiilor :

$$K_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2KCl$$

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl.$$

Se notează cu : x — cantitatea de K_2SO_4. y — cantitatea de Na_2SO_4. } Deci : $x + y = 0{,}6$ g.

1 mol $K_2SO_4 = 174$ g; 1 mol $Na_2SO_4 = 142$ g; 1 mol $BaSO_4 = 233$ g.

b) Cantitatea de precipitat $BaSO_4$ obținută din K_2SO_4 cu $BaCl_2$, pe care o notăm cu z este :

$$\begin{array}{l} 174 \text{ g } K_2SO_4 \ldots\ldots\ldots .233 \text{ g } BaSO_4 \\ x \text{ g } K_2SO_4 \ldots\ldots\ldots z \end{array}$$

$$z = \frac{233}{174}\, x \cong 1{,}33\, x \text{ g } BaSO_4$$

c) Cantitatea de precipitat $BaSO_4$ obținută din Na_2SO_4 cu $BaCl_2$ pe care o notăm cu u este:

$$\begin{array}{l} 142 \text{ g } Na_2SO_4 \ldots\ldots\ldots 233 \text{ g } BaSO_4 \\ y \text{ g } Na_2SO_4 \ldots\ldots\ldots u \end{array}$$

$$u = \frac{233}{142}\, y = 1{,}64\, y \text{ g } BaSO_4.$$

Punctele b) și c) se pot rezolva și prin proporții:

b) $\frac{z}{233} = \frac{x}{174}$ deci $z = \frac{233}{174}\, x = 1{,}33\, x$ g $BaSO_4$

c) $\frac{u}{233} = \frac{y}{142}$ deci $u = \frac{233}{142}\, y = 1{,}64\, y$ g $BaSO_4$.

Se formează sistemul $\begin{cases} x + y = 0{,}6 \\ 1{,}33\, x + 1{,}64\, y = 0{,}922. \end{cases}$

Rezolvăm prin metoda substituției și obținem:

$$x = 0{,}2 \text{ g } K_2SO_4;\ y = 0{,}4 \text{ g } Na_2SO_4.$$

d) Compoziția în procente a amestecului:

$$K_2SO_4 : \frac{0{,}6}{100} = \frac{0{,}2}{x};\quad K_2SO_4\,\% = \frac{100 \cdot 0{,}2}{0{,}6} = 33{,}3\,\%.$$

$$Na_2SO_4 : \frac{0{,}6}{100} = \frac{0{,}4}{y};\quad Na_2SO_4\,\% = \frac{100 \cdot 0{,}4}{0{,}6} = 66{,}6\,\%.$$

Rezolvare prin metoda propusă:

În exemplul 1, ecuațiile chimice ale reacțiilor propuse în problemă pot fi scrise ca relații între mulțimi, astfel:

$$K_2^+SO_4^{2-} \cup Ba^{2+}Cl_2^- \Rightarrow BaSO_4\downarrow \cup 2K^+Cl^-$$

$$Na_2^+SO_4^{2-} \cup Ba^{2+}Cl_2^- \Rightarrow BaSO_4\downarrow \cup 2Na^+Cl^-$$

Sistemul de ecuații poate fi rezolvat prin metoda lui Krammer:

$$\begin{cases} x + y = 0{,}6 \\ 1{,}33\, x + 1{,}64\, y = 0{,}922 \end{cases}$$

Deci:

$$x = \frac{\begin{vmatrix} 0{,}6 & 1 \\ 0{,}922 & 1{,}64 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1{,}33 & 1{,}64 \end{vmatrix}} = \frac{0{,}984 - 0{,}922}{1{,}64 - 1{,}33} = \frac{0{,}062}{0{,}31} = 0{,}2 \text{ g } K_2SO_4$$

$$y = \frac{\begin{vmatrix} 1 & 0{,}6 \\ 1{,}33 & 0{,}922 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1{,}33 & 1{,}64 \end{vmatrix}} = \frac{0{,}922 - 0{,}798}{1{,}64 - 1{,}33} = \frac{0{,}124}{0{,}31} = 0{,}4 \text{ g } Na_2SO_4$$

2. Se topește un aliaj de argint cu titlul de 0,836 cu altul al cărui titlu este de 0,9 și se obțin 5 kg de un nou aliaj cu titlul 0,86. Ce cantitate s-a topit din fiecare aliaj? (din Gazeta matematică și fizică 5/1959)

Rezolvare prin metodele folosite în prezent:

Notăm cu x și y — greutatea aliajelor — exprimată în kg cu titlurile 0,836 și respectiv 0,9.

Formula aliajelor este: $G_1t_1+G_2t_2=(G_1+G_2)T$

în care: G_1 și G_2 sînt greutățile aliajelor; t_1 și t_2 sînt titlurile respective; T — titlul aliajului final.

Deci prin această formulă se exprimă că: suma greutăților metalelor prețioase din cele două aliaje este egală cu greutatea metalului prețios din aliajul final.

Avem deci sistemul:

$$\begin{cases} x + y = 5 \\ 0{,}836\ x + 0{,}9\ y = 0{,}86\ (x + y) \end{cases}$$

Observînd că $x + y = 5$, putem obține sistemul:

$$\begin{cases} x + y = 5 \\ 0{,}836\ x + 0{,}9\ y = 0{,}86 \cdot 5 \end{cases}$$

pe care-l rezolvăm prin metoda reducerii obținînd:

$x = 3{,}125$ kg aliaj cu titlul 0,836.

$y = 1{,}875$ kg aliaj cu titlul 0,9.

Deci pentru a obține noul aliaj cu titlul 0,86 vom lua: 3,125 kg din primul aliaj și 1,875 kg din al doilea aliaj.

Rezolvare prin metoda propusă:

În exemplul 2, sistemul de ecuații se poate rezolva prin metoda lui Krammer astfel:

$$\begin{cases} x + y = 5 \\ 0{,}836\ x + 0{,}9\ y = 4{,}3 \end{cases}$$

$$x = \frac{\begin{vmatrix} 5 & 1 \\ 4{,}3 & 0{,}9 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0{,}836 & 0{,}9 \end{vmatrix}} = \frac{4{,}5 - 4{,}3}{0{,}9 - 0{,}836} = \frac{0{,}2}{0{,}064} = 3{,}125 \text{ kg aliaj cu titlul } 0{,}836$$

$$y = \frac{\begin{vmatrix} 1 & 5 \\ 0{,}836 & 4{,}3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0{,}836 & 0{,}9 \end{vmatrix}} = \frac{4{,}3 - 4{,}18}{0{,}9 - 0{,}836} = \frac{0{,}12}{0{,}064} = 1{,}875 \text{ kg aliaj cu titlul } 0{,}9$$

Stabilirea ecuației unei reacții chimice necesită — în funcție de natura reacției respective și de cunoștințele elevului, — o activitate mintală mai mult sau mai puțin complexă. Realizarea eficientă a acestei activități presupune existența unei deprinderi de calcul cu indici, valențe

şi coeficienţi. Această depindere de calcul este denumită deprindere de stabilire a ecuaţiei chimice.

Un exemplu îl poate constitui deci, stabilirea coeficienţilor într-o ecuaţie chimică a unei reacţii redox, pentru care se pot utiliza:

a) metoda de calcul cu ajutorul numărului de oxidare al atomilor, care deşi rapidă cere ca elevii să aibă foarte clare noţiunile în legătură cu teoria fenomenului de oxidoreducere, electrovalenţă şi regulile după care se stabileşte numărul de oxidare al fiecărui atom dintr-o combinaţie (ionică şi covalentă);

b) metoda algebrică — propusă în culegerile de probleme actuale „Probleme de chimie pentru concursul de admitere în învăţământul tehnic superior" — V. T. Mărculeţiu, Fl. Popescu, I. Strugaru şi „Culegere de probleme de chimie pentru licee" D. Tănase şi P. Podăreanu.

În acest caz se ajunge de cele mai multe ori la sisteme de ecuaţii care se pot rezolva simplu prin metodele substituţiei, reducerii, sau prin metoda Krammer.

3. Acţiunea oxidantă a acidului azotic asupra unor substanţe depinde de concentraţia lui: cu acidul azotic diluat se formează din reacţie monooxidul de azot, iar cu acidul azotic concentrat se formează bioxidul de azot. Să se determine coeficienţii în reacţiile de oxidare a sulfurii de plumb cu acidul azotic diluat şi concentrat.

a) Oxidarea PbS cu HNO_3 concentrat:

$$x\ PbS + y\ HNO_3 \rightarrow z\ PbSO_4 + u\ NO_2 + v\ H_2O.$$

Din această ecuaţie chimică stabilim pentru fiecare component relaţiile algebrice:

(1) pentru Pb $x = z$
(3) pentru S $x = z$
(2) pentru H $y = 3v$
(4) pentru N $y = u$
(5) pentru O $3y = 4\ z + 2u + v$

Cum se observă, ecuaţiile (1) şi (3) sînt identice şi reprezintă o singură ecuaţie. De aceea vor rămîne 4 ecuaţii cu 5 necunoscute.

Soluţia se poate determina dînd o valoare uneia dintre necunoscute. Fie deci $x = 1$.

Din relaţia (2) rezultă $z = 1$.
Din relaţia (4) avem $y = u$.
În relaţia (5) $3u = 4 + 2u + v;\ u - v = 4$.
Din relaţia (3) $y = 2v$.
Din relaţia (4) $y = u$
$u = 2\ v$
$u - 2\ v = 0$.

Astfel că rămîne spre rezolvare din relaţiile (2) şi (6) numai sistemul:

$$\begin{cases} u - 2\ v = 0 \\ u - v = 4. \end{cases}$$

Folosind metoda lui Krammer rezultă: $u = 8;\ v = 4$
Deci soluţiile sistemului sînt:
$x = 1;\ y = 8;\ z = 1;\ u = 8;\ v = 4.$

Ecuația chimică va fi :

$$PbS + 8HNO_3 = PbSO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$$

sau reprezentînd ca o relație între mulțimi:

$$PbS \cup 8HNO_3 \Rightarrow PbSO_4 \cup 8NO_2 \cup 4H_2O$$

Aplicînd în metoda de calcul a coeficienților acestei ecuații chimice numărul de oxidare, avem :

$$\overset{2-}{PbS} + \overset{5+}{HNO_3} \rightarrow \overset{6+}{PbSO_4} + \overset{4+}{NO_2} + H_2O$$

$$N^{5+} + \bar{e} \rightarrow N^{4+} \mid 8$$

$$S^{2-} - 8\bar{e} \rightarrow S^{6+} \mid 1$$

$$PbS \cup 8HNO_3 \Rightarrow PbSO_4 \cup 8NO_2 \cup 4H_2O$$

b) Oxidare PbS cu HNO_3 diluat :

$$z\,PbS + y\,HNO_3 \rightarrow z\,PbSO_4 + u\,NO + v\,H_2O.$$

(1) pentru Pb $x = z$
(2) pentru S $x = z$
(3) pentru H $y = 2v$
(4) pentru N $y = u$
(5) pentru O $3y = 4z + u + v$

Se observă și în acest caz că ecuațiile (1) și (2) sînt identice, vom avea deci de rezolvat un sistem de 4 ecuații cu 5 necunoscute.

Dăm lui x valoarea 1. Deci și $z = 1$.

Din relația (4) rezultă $y = u$.

Din relația (3) $y = 2\,v$, deci $u = 2\,v$.

atunci $u - 2\,v = 0$.

Din relația (5) $3y = 4z + u + v$

știm că : $y = u \quad z = 1$

$3u = 4 + u + v$

atunci : $2u - v = 4$.

Rămîne spre rezolvare sistemul:

$$\begin{cases} u - 2v = 0 \\ 2u - v = 4 \end{cases} \quad u = \frac{8}{3}; \quad v = \frac{4}{3}$$

Deci soluțiile sistemului sînt :

$$x = 1; \quad y = \frac{8}{3}; \quad z = 1; \quad u = \frac{8}{3}; \quad v = \frac{4}{3}$$

Pentru a avea coeficienții numere întregi, amplificăm cu 3 toate valorile și obținem:

$$3PbS + 8HNO_3 = 3PbSO_4 + 8NO + 4H_2O \text{ sau}$$

$$3PbS \cup 8HNO_3 \Rightarrow 3PbSO_4 \cup 8NO \cup 4H_2O.$$

Folosind numărul de oxidare:

$$Pb\overset{2-}{S} + H\overset{5+}{N}O_3 \rightarrow Pb\overset{6+}{S}O_4 + \overset{2+}{N}O + H_2O$$

$$\begin{array}{l|l} N^{5+} + 3\bar{e} \rightarrow N^{2+} & 8 \\ S^{2-} + 8\bar{e} \rightarrow S^{6+} & 3 \end{array}$$

$$3PbS \cup 8HNO_3 \Rightarrow 3PbSO_4 \cup 8NO \cup 4H_2O.$$

4. Să se calculeze coeficienții prin metoda algebrică în ecuația reacției redox dintre soluțiile de iodură de potasiu și permanganat de potasiu acidulat cu acid sulfuric concentrat.

Ecuația reacției este:

$$x\,KI + y\,KMnO_4 + z\,H_2SO_4 \rightarrow u\,K_2SO_4 + v\,MnSO_4 + t\,H_2O + w\,I_2$$

Stabilim relațiile algebrice:

(1) pentru K $x + y = 2u$
(2) pentru I_2 $x = 2w$
(3) pentru Mn $y = v$
(4) pentru O_2 $4y + 4z = 4u + 4v + t$
(5) pentru H_2 $2z = 2t$
(6) pentru S $z = u + v$.

În acest caz avem de rezolvat un sistem de 6 ecuații cu 7 necunoscute.

Vom da unei necunoscute o valoare arbitrară. Fie deci $y = 1$.

Din relația (3) rezultă: $v = 1$.

Observînd că în relația (2) $x = 2w$ și relația (5) $z = t$, urmează că din relațiile (1), (6), (4) vom avea de rezolvat sistemul:

$$\begin{cases} -2u + 3w = -1 \\ -u + t = 1 \\ -4u + 3t = 0 \end{cases}$$

Aplicînd metoda lui Krammer, obținem:

$$u = \frac{\Delta_1}{\Delta};\quad w = \frac{\Delta_2}{\Delta};\quad t = \frac{\Delta_3}{\Delta} \text{ în care:}$$

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} -1 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 3 \end{vmatrix} \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} -2 & -1 & 0 \\ -1 & 1 & 1 \\ -4 & 0 & 3 \end{vmatrix} \quad \Delta_3 = \begin{vmatrix} -2 & 2 & -1 \\ -1 & 0 & 1 \\ -4 & 0 & 9 \end{vmatrix} \quad \Delta_4 = \begin{vmatrix} -2 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ -4 & 0 & 3 \end{vmatrix}$$

Aplicînd metoda lui Sarrus de rezolvare a determinanților, găsim:

$$\Delta_1 = -6;\ \Delta_2 = -5;\ \Delta_3 = -8;\ \Delta = -2$$

Deci soluția sistemului este:

$$u = \frac{-6}{-2} = 3 \qquad y = 1$$

$$v = 1$$

$$w = \frac{-5}{-2} = \frac{5}{2} \qquad x = 2w = 5$$

$$z = u + 1 = 3 + 1 = 4$$

$$t = \frac{-8}{-2} = 4.$$

Pentru a avea coeficienții reprezentați prin numere întregi, înmulțim toate soluțiile cu 2 și obținem :

$$x = 10,\ y = 2,\ z = 8,\ u = 6,\ v = 2,\ w = 5,\ t = 8.$$

Ecuația chimică va fi :

$$10KI + 2\ KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5I_2$$

sau reprezentînd-o ca o relație între mulțimi :

$$10KI \cup 2KMnO_4 \cup 8H_2SO_4 \Rightarrow 6K_2SO_4 \cup 2MnSO_4 \cup 8H_2O \cup 5I_2.$$

4. *Utilizarea graficelor în probleme de chimie*

Reprezentarea grafică este o metodă indispensabilă în cercetare, proiectare, exploatare, fie că elevul va avea o activitate tehnică viitoare, fie una de laborator.

În acest caz, după scrierea ecuației algebrice rezultată din datele unei probleme de chimie, se poate cere în locul soluției ecuației (sau a sistemului de ecuații), variația valorii cantitative a unei substanțe chimice , care devine în ecuația algebrică variabila dependentă în funcție de valoarea cantitativă a unei alte substanțe chimice, care capătă astfel rolul de variabilă independentă.

Reprezentarea grafică în probleme de chimie este mai importantă decît folosirea de probleme cu reprezentări grafice la disciplinele de matematică, deoarece, în problemele de chimie, aceste reprezentări se pot face pe acele domenii unde variabilele respective au sens fizic, ceea ce nu constituie obiectul preocupării la disciplinele de matematică.

În felul acesta elevul este deprins de pe acum cu utilitatea practică a graficelor și cu posibilitatea folosirii lor în mod rațional. Pentru exemplificare :

5. Dacă reacționează 28 g fier cu 146 g soluție diluată de acid sulfuric, se formează o soluție de sulfat de fier (II) a cărei concentrație depinde de cantitatea de acid sulfuric din soluție. Să se reprezinte variația concentrației soluției de sulfat de fier (II) în funcție de cantitatea de acid sulfuric din soluție.

Ecuația chimică reprezentată ca o relație între mulțimi este :

$$Fe \cup H_2SO_4 \Rightarrow FeSO_4 \cup H_2.$$

Notăm : x — cantitatea de acid sulfuric

$f(x)$ — concentrația soluției de $FeSO_4$ — care este funcție de cantitatea x de H_2SO_4

1 mol H_2SO_4 = 98 g

1 mol H_2 = 2g.

Calculăm masa de H_2 : $\frac{98}{x} = \frac{2}{\text{masa } H_2}$; masa $H_2 = \frac{2}{98}\,x = \frac{1}{49}\,x$ g

masa $FeSO_4$ = 28 g Fe + x g H_2SO_4 − masa H_2 =

$$= 28 + x - \frac{1}{49}\,x = 28 + \frac{48}{49}\,x$$

masa soluției $FeSO_4 = 28 + 146 - \frac{1}{49}\,x = 174 - \frac{1}{49}\,x$

Concentrația soluției $FeSO_4$:

$$f(x) = \frac{\text{masa } FeSO_4}{\text{masa soluției } FeSO_4} = \frac{28 + \frac{48}{49}x}{174 - \frac{1}{49}x}$$

Deci relația de reprezentat grafic va fi:

$$f(x) = \frac{1372 + 48x}{8526 - x}$$

În reprezentarea grafică trebuie să se țină seama că nu putem avea cantități x sau concentrații $f(x)$ negative, precum și de faptul că soluția H_2SO_4 nu poate depăși concentrația de circa 98,3%.

Deci cantitatea maximă de H_2SO_4 chimic pur va fi:

$$x_{max} = 145.0{,}982 \cong 143 \text{ g}.$$

Vom calcula valorile concentrației $f(x)$ pentru următoarele valori ale cantității x de H_2SO_4 pur:

$$f(0) = 0{,}16\,;\ f(50) = 0{,}44\,;\ f(100) = 0{,}73\,;\ f(143) = 0{,}98.$$

Din care deducem graficul:

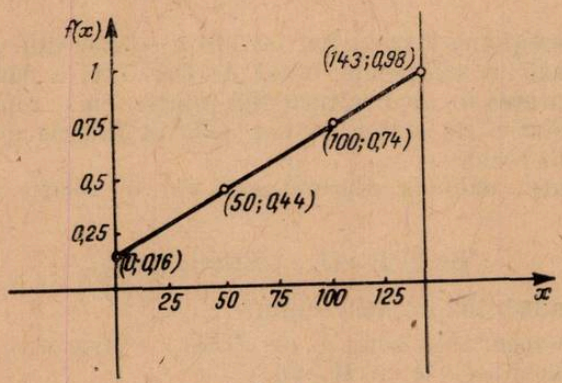


Fig. 1

6. Se dizolvă 100 g de clorură de bariu într-o cantitate de apă pentru a obține o soluție care are aceeași concentrație ca și soluția obținută din 50 g de soluție de clorură de bariu cu concentrația x la care se adaugă 100 g de apă. Să se traseze graficul care indică variația cantității de apă în care dizolvăm 100 g clorură de bariu, în funcție de concentrația x.

Notăm cu $y = f(x)$ cantitatea de apă necesară conform cerințelor problemei. Concentrația obținută cu 100 g $BaCl_2$, va fi:

1) $$\frac{100}{100 + y} = \frac{100}{100 + f(x)}$$

Cantitatea z de $BaCl_2$ care se găseşte în 50 g soluţie cu concentraţia x este dată de :

(2) $$\frac{z}{50}\, x. \text{ Deci :}$$

(3) $$z = 50\, x.$$

Concentraţia care se obţine prin adăugarea la cantitatea de 50 g soluţie $BaCl_2$ a 100 g apă este :

(4) $$\frac{z}{50 + 100} = \frac{z}{150} = \frac{50\, x}{150} = \frac{x}{3}.$$

Această concentraţie trebuie să fie egală cu cea din relaţia (1)

(5) $$\frac{100}{100 + f(x)} = \frac{1}{3}\, z.$$

Deci :

(6) $$f(x) = \frac{200 - 100\, x}{x}$$

În reprezentare trebuie ţinut seama că nu putem avea o concentraţie mai mare de 100 %, deci x nu poate fi mai mare decît 1.

De asemenea x şi $f(x)$ (cantitatea de apă) nu pot fi negative. Reprezentarea grafică se efectuează pentru $0 \leqslant x \leqslant 1$.

$f(0) = +\infty$; $f(0{,}05) = 5900$; $f(0{,}1) = 2900$; $f(0{,}25) = 1100$;

$f(0{,}5) = 500$; $f(1) = 200$;

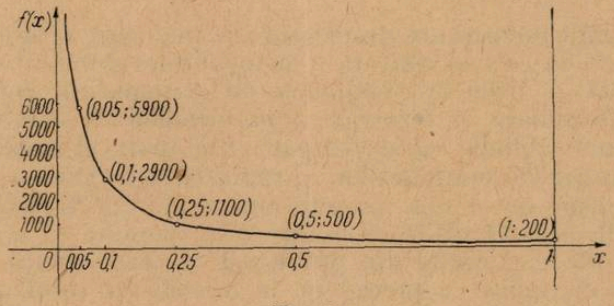


Fig. 2

7. Se adaugă la 200 g soluţie de acid cu concentraţia 84 %, x grame soluţie din acelaşi acid cu concentraţia 1/3 din concentraţia soluţiei iniţiale. Să se traseze graficul concentraţiei soluţiei obţinute în funcţie de cantitatea x a celei de a doua soluţii.

Soluţie :

Concentraţia soluţiei a doua va fi $84\,\% \cdot \frac{1}{3} = 28\,\%$.

Cantitatea de acid din prima soluţie va fi :
$m_1 = 200.0{,}84 = 168$ g.

Cantitatea de acid din a doua soluție va fi:
$m_2 = x \cdot 0{,}28 = 0{,}28\,x$.
Concentrația amestecului celor două soluții va fi:

$$\frac{m_1 + m_2}{200 + x} = \frac{168 + 0{,}28\,x}{200 + x}$$

Avem de reprezentat deci funcția:

$$f(x) = \frac{168 + 0{,}28\,x}{200 + x}$$

Din considerente fizice, cantitatea de soluție x ca și concentrația $f(x)$, nu pot fi negative.
Deci:

$f(0) = 0{,}84$; $f(100) = 0{,}65$; $f(500) = 0{,}44$; $f(1000) = 0{,}37$; $f(+\infty) = 0{,}28$

Graficul va prezenta o asimptotă pentru valoarea $f(x) = 0{,}28$.

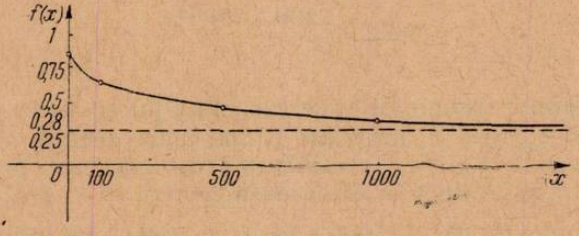


Fig. 3

5. *Concluzii*

1. Prezenta lucrare are drept scop să analizeze necesitatea folosirii pe scară din ce în ce mai ridicată a cunoștințelor dobîndite de elevii din școala generală și liceu la disciplinele de matematică, pentru ridicarea nivelului de formulare și rezolvare a problemelor de chimie.

2. Trebuie subliniat că, deși o parte din aparatul matematic propus, cum ar fi folosirea determinanților și reprezentările grafice, se utilizează la unele probleme de chimie propuse îndeosebi în Revista de fizică și chimie seria B, această utilizare se face însă sporadic și nu sistematic și susținut; în cele mai multe din problemele a căror soluție este dată în unele reviste, se aplică cu precădere în metoda de rezolvare tot numai regula de trei simplă.

2. În manualele de chimie din clasele VII—VIII, numărul problemelor de chimie este extrem de redus — iar în manualele din clasele IX—X, ediția 1968—1969, la sfîrșitul fiecărui capitol sînt propuse cîteva probleme care au un conținut simplu și unele din acestea se rezolvă fără nici un efort de gîndire. Aceste probleme nu trezesc interes, deoarece chiar în formulare elevii sînt solicitați să facă apel numai la cunoștințele elementare de chimie, iar pentru rezolvare să folosească calculul matematic cel mai simplu (de cele mai multe ori rezultatul obținîndu-l prin calcul mintal).

De multe ori în probleme sînt formulări care deformează noțiunile elevilor asupra aplicației practice și tehnice a calculului efectuat.

4. Consider că folosirea simbolurilor matematice din teoria mulțimilor este indicată și în cazul unei ecuații chimice, deoarece acestea pot fi prezentate ca relații între mulțimi de substanțe chimice.

5. Metodele de rezolvare a problemelor de chimie expuse în prezenta lucrare, le-am aplicat personal, în mod deosebit în cadrul cercurilor de chimie ale elevilor din clasele X—XII și am obținut rezultate încurajatoare.

EFECTUL COMPTON *)

Conf. G. MUNTEANU, Institutul politehnic Brașov

1. Introducere

În 1922, prin metode spectroscopice, A. H. Compton a dovedit existența fenomenului de difuzie necoerentă a radiației X pe unele ținte, și dependența lungimii de undă λ' a radiației difuzate de unghiul de difuzie θ (fig 1)

$$\lambda' = \lambda + \Lambda (1 - \cos \theta), \qquad (1)$$

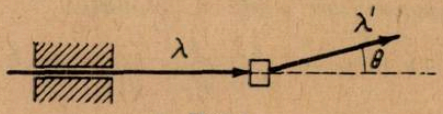


Fig. 1

Λ fiind o constantă.

Explicația s-a dat în 1923, de către A. H. Compton și — independent de el — P. Debye, fenomenul fiind interpretat ca o ciocnire inelastică a unui foton cu un electron liber, în repaus. În același an, C.T.R. Wilson și W. Bothe au obținut în camera cu ceață imagini nete ale traiectoriei electronului de recul sub acțiunea unui fascicul X colimat, dovezi hotărîtoare ale desfășurării procesului în conformitate cu explicația propusă.

Acest fenomen de difuzie necoerentă a fotonului pe electron s-a numit efect Compton. El se produce practic cu fotoni X sau γ, cu energii mai mari decît energia proprie a electronului ($h\nu > m_0c^2$), la trecerea lor prin materiale cu număr atomic Z mic.

În cele ce urmează vom trece în revistă principalele aspecte ale efectului Compton, subliniind unele rezultate în general mai puțin cunoscute.

2. Explicația elementară a efectului Compton

Difuzia necoerentă a radiațiilor X și γ n-a putut fi explicată pe baza teoriei maxwelliene a undelor electromagnetice. Însă, în cadrul concepției fotonice a lui Einstein, fenomenul a putut fi interpretat foarte

*) Consultație gradul II didactic

simplu — așa cum am arătat — printr-o interacțiune directă între un foton și un electron liber. Folosind legile de conservare, pentru energie :

$$h\nu_0 = h\nu' + m_0c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} - 1\right), \tag{2}$$

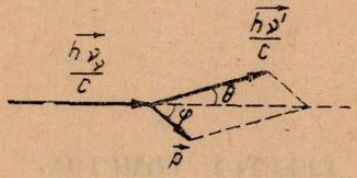


Fig. 2

și pentru impuls (fig. 2) :

$$\frac{\overrightarrow{h\nu_0}}{c} = \frac{\overrightarrow{h\nu'}}{c} + \vec{p} \tag{3}$$

(considerînd electronul țintă în repaus și utilizînd relațiile din teoria relativității restrînse), se obțin expresiile cunoscute ale efectului Compton :

a) *Variația lungimii de undă a fotonului*

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0c}\ (1 - \cos\theta) \tag{4}$$

în care, în conformitate cu (1) :

$$\Lambda_c = \frac{h}{m_0c} = (24.262{,}1 \pm 0{,}6)\ 10^{-16}\ \text{m} \tag{5}$$

se numește lungimea de undă Compton a electronului (m_0 fiind masa de repaus a electronului, h constanta lui Planck iar c viteza luminii în vid). Noțiunea aceasta s-a generalizat încît, introducînd în (5) masa de repaus a unei particule oarecare, se obține lungimea de undă Compton corespunzătoare ei.

b) *Variația energiei fotonului, sau energia cinetică a electronului de recul Compton.*

$$\Delta E = h\nu_0 - h\nu' = \frac{(h\nu_0)^2(1 - \cos\theta)}{m_0c^2 + h\nu_0\ (1 - \cos\theta)} \tag{6}$$

Aceste rezultate sînt excelent verificate experimental.

3. Explicația efectului Compton în electrodinamica cuantică.

Dezvoltarea teoriei cuantice relativiste a electronului de către Dirac a permis o abordare mai profundă a efectului Compton. Evidențiind existența obiectelor cuantice libere, cu stare energetică negativă — numite actualmente antiparticule — teoria lui Dirac indică posibilitatea generării și anihilării perechilor particulă — antiparticulă. Pe această bază

se tratează și efectul Compton în electrodinamică, obținîndu-se expresia secțiunii de interacțiune, și informațiile privind distribuțiile unghiulare și energetice ale fotonilor difuzați și ale electronilor de recul.

Probabilitatea producerii efectului Compton, adică a trecerii sistemului foton — electron de la o stare (inițială) la alta (finală), se determină considerînd că procesul se desfășoară astfel încît între cele două stări intervine o stare intermediară. Aceasta se caracterizează prin absorbții și emisii de fotoni, prin intermediul generărilor și anihilărilor de perechi electron — pozitron.

3.1. *Formula Klein — Nishina.*

Teoria Dirac a electronului relativist a fost aplicată în studiul efectului Compton de către Klein și Nishina în 1938. Un an mai tîrziu ei publică rezultatele privind calculul secțiunii de interacțiune.

a) Cazul fotonilor polarizați. Secțiunea diferențială de interacțiune Compton $d\,({}_e\sigma)_1$, se scrie:

$$d\,({}_e\sigma)_1 = \frac{r_0^2}{4}\left(\frac{h\nu'}{h\nu_0}\right)^2\left(\frac{h\nu_0}{h\nu'}+\frac{h\nu'}{h\nu_0}-2+4\cos^2\Phi\right)d\Omega \qquad (0)$$

unde $r_0 = \dfrac{e^2}{m_0c^2}$ este raza clasică a electronului iar Φ este unghiul dintre vectorul cîmp electric al radiației incidente și vectorul cîmp electric al radiației difuzate, $d\Omega$ fiind elementul de unghi în care se difuzează radiația.

b) Cazul fotonilor nepolarizați. Pentru radiație incidentă nepolarizată și electroni țintă orientați la întîmplare, secțiunea diferențială $d\,({}_e\sigma)_2$ se obține din (7), prin integrare asupra tuturor stărilor de polarizare ale radiației incidente și difuzate:

$$d({}_e\sigma)_2 = \frac{r_0^2}{2}\left(\frac{h\nu'}{h\nu_0}\right)^2\left(\frac{h\nu_0}{h\nu'}+\frac{h\nu'}{h\nu_0}-\sin^2\theta\right)d\Omega, \qquad (8)$$

θ fiind unghiul de difuzie.

c) Secțiunea totală de interacțiune Compton. Această mărime fizică, notată ${}_e\sigma_c$, rezultă prin integrarea formulei (8) în raport cu θ:

$${}_e\sigma_c = 2\pi r_0^2\left\{\frac{1+\alpha}{\alpha^2}\left[\frac{2(1+\alpha)}{1+2\alpha}-\frac{1}{\alpha}\ln(1+2\alpha)\right]+\frac{1}{2\alpha}\ln(1+2\alpha)-\frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2}\right\} \qquad (9)$$

unde:

$$\alpha = \frac{h\nu_0}{m_0c^2} \qquad (10)$$

Deoarece ${}_e\sigma_c$ are aceeași valoare atît pentru fotoni polarizați cît și pentru cei nepolarizați, această mărime se mai numește și secțiunea medie de interacțiune Compton. Fiecare din formulele (7), (8), (9) este întîlnită în literatură sub numele de formula Klein-Nishina. Relația fundamentală este însă formula (7), pe baza căreia se obțin și celelalte aspecte. O serie de autori (Tamm, Heitler, Franz, etc) au suplimentat tratarea Klein-Nishina, ajungînd la aceleași rezultate. În particular, o

deducere riguroasă a formulei Klein — Nishina a fost publicată de Tamm în 1930.

Notăm, de asemenea, că la energii mici ale fotonilor incidenți, formula Klein-Nishina se reduce la cunoscuta formulă Thomson pentru secțiunea difuziei coerente.

d) Secțiunea eficace a efectului Compton pe atom. Difuzia necoerentă pe un atom se caracterizează prin secțiunea ${}_a\sigma_e$ care se obține din (9) prin multiplicare cu numărul de electroni ai atomului, adică cu numărul atomic Z al acestuia. Astfel, într-un material cu număr atomic Z, secțiunea efectului Compton variază global cu $Z\ (h\nu_0)^{-1/2}$.

e) Distribuția unghiulară a fotonilor difuzați. Probabilitatea ca un foton incident să fie difuzat sub un unghi cuprins între θ și $\theta+d\theta$ se scrie sub forma :

$$\frac{d\,({}_e\sigma)}{d\theta} = \frac{d\,({}_e\sigma)_2}{d\Omega}\, 2\pi \sin\,\theta \tag{11}$$

Această secțiune diferențială $\frac{d_e\,(\sigma)}{d\theta}$ reprezintă distribuția unghiulară a fotonilor difuzați, ilustrată în fig. 3.

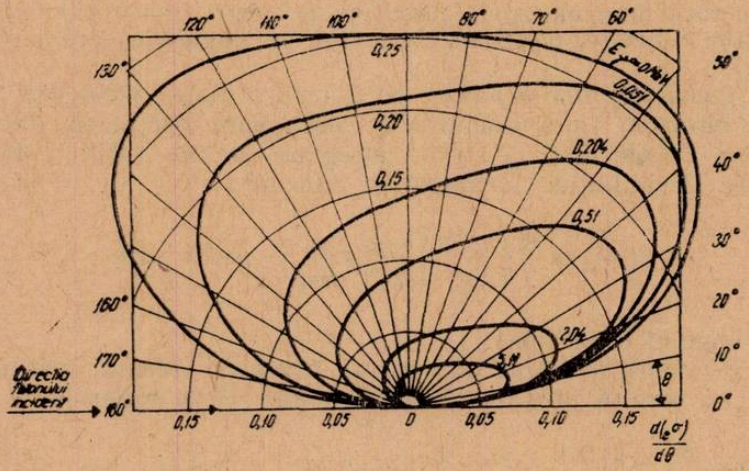


Fig. 3

f) Distribuția unghiulară a electronilor de recul. Notînd cu φ unghiul de recul al electronului (fig. 2), distribuția unghiulară $\frac{d({}_e\sigma)}{d\varphi}$ a electronilor de recul Compton se scrie :

$$\frac{d({}_e\sigma)}{d\varphi} = \frac{d({}_e\sigma)_2}{d\Omega}\,\frac{2\pi\,(1+\cos\,\theta)\,\sin\,\theta}{(1+\alpha)\,\sin^2\varphi} \tag{12}$$

Aspectele acestei distribuții sînt prezentate în fig. 4.

g) *Distribuția energetică a fotonilor difuzați.* Se definește prin raportul $\frac{d({}_e\sigma)_2}{d(h\nu')}$, obținîndu-se prin produsul:

$$\frac{d({}_e\sigma)_2}{d(h\nu')} = \frac{d({}_e\sigma)_2}{d\Omega}\,\frac{d\Omega}{d\theta}\,\frac{d\theta}{d(h\nu')}, \tag{13}$$

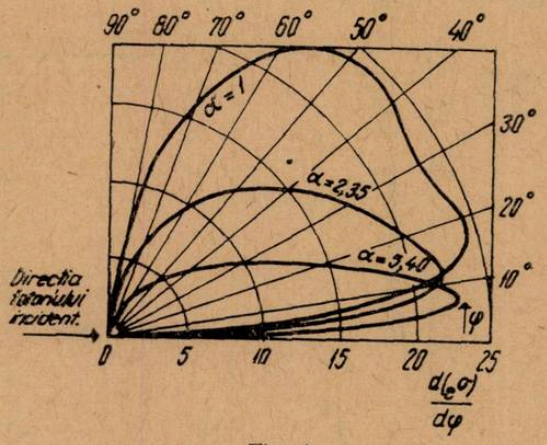


Fig. 4

sub forma:

$$\frac{d({}_e\sigma)_2}{d(h\nu')} = \frac{\pi r_0^2}{\alpha^2 m_0 c^2}\left\{2 + \left(\frac{h\nu_0 - h\nu'}{h\nu'}\right)^2\left[\frac{1}{\alpha^2} + \frac{h\nu'}{h\nu_0} - \frac{2}{\alpha}\left(\frac{h\nu'}{h\nu_0 - h\nu'}\right)\right]\right\} \tag{14}$$

exemplificată în fig. 5.

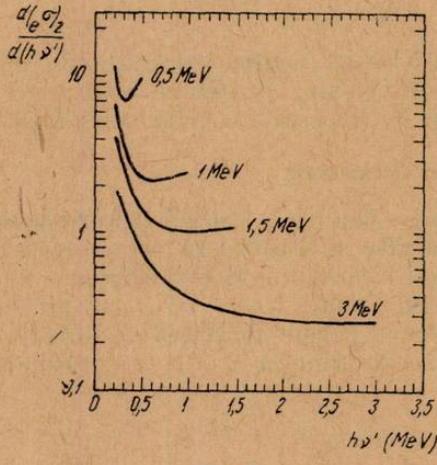


Fig. 5

h) *Distribuția energetică a electronilor de recul Compton.* Spectrul energetic al electronilor de recul Compton este complementar spectrului energetic al fotonilor difuzați. Se obține din (14) operînd înlocuirile

$h\nu_0 - h\nu' = T$ și $\mathrm{d}(h\nu') = \mathrm{d}T$, T fiind energia cinetică a electronului de recul.
Rezultă :

$$\frac{\mathrm{d}({}_e\sigma)_2}{\mathrm{d}T} = \frac{\pi r_0^2}{\alpha^2 m_0 c^2}\left\{2 + \left(\frac{T}{h\nu_0 - T}\right)^2\left[\frac{1}{\alpha^2} + \frac{h\nu_0 - T}{h\nu_0} - \frac{2}{\alpha}\,\frac{(h\nu_0 - T)}{T}\right]\right\} \quad (16)$$

Această distribuție este ilustrată în fig. 6.

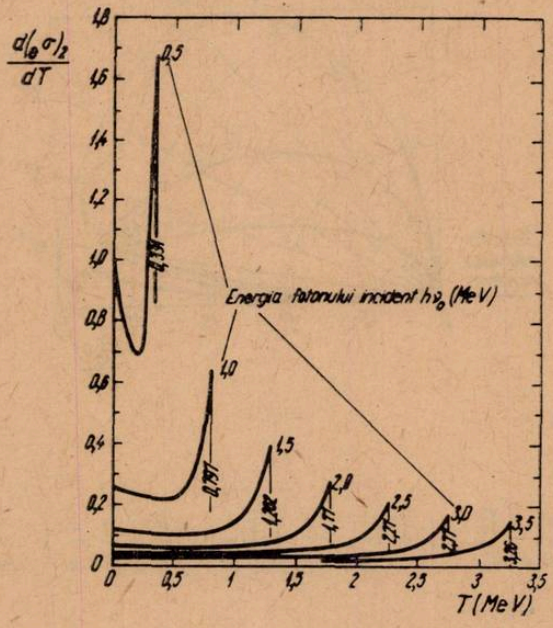


Fig. 6

Formula Klein-Nishina pentru secțiunea de interacțiune Compton și distribuțiile corespunzătoare, contribuie esențial la cercetarea atenuării fasciculelor de fotoni la trecerea lor prin substanță.

2.3. *Diagramele Feynman.*

În electrodinamica cuantică, studiul trecerii sistemului foton — electron de la o stare la alta se efectuează prin cercetarea trecerii cîmpului electron — pozitronic și a cîmpului electromagnetic de la momentul inițial $t = -\infty$ la momentul final $t = +\infty$, cu ajutorul operatorului de difuzie S, numit în mod curent matricea de difuzie. Astfel, dacă starea cîmpurilor este descrisă de funcția $\psi(t)$, transformarea de la o stare la alta se scrie :

$$\psi(+\infty) = \mathbf{S} \cdot \psi(-\infty) \quad (16)$$

Matricea de difuzie se dezvoltă în serie după puterile sarcinii electrice e a electronului. Această dezvoltare se scrie, de exemplu :

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_0 + \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \ldots, \quad (17)$$

fiecare termen al dezvoltării corespunzînd unui anumit tip de difuzie. Procesul de difuzie, adică interacțiunile dintre cîmpuri, este un efect de ordinul n dacă este descris de termenul S_n al dezvoltării matricii S. Acești termeni sînt integrale de produse mixte ale unor operatori, care pot fi descompuse în produse normale ale acelorași operatori. Fiecare produs normal se poate reprezenta sub forma unui grafic. Termenul de ordinul n al dezvoltării, S_n, este astfel reptezentat printr-un grafic care conține n vîrfuri. Metoda aceasta a fost elaborată de Feynman în 1949. De aceea, graficele poartă numele de diagrame Feynman.

Studiul amănunțit al interacțiunii electronilor cu cîmpul electromagnetic arată că cele mai simple procese sînt efecte de ordinul doi, adică sînt descrise de termenul S_2. Considerînd procesele cu participarea a două stări fotonice și două stări electronice, se arată că cel mai simplu caz este acela al difuziei fotonului pe electron.

În situația difuziei fotonului pe electronul liber, adică în cazul efectului Compton, elementul de matrice S_2 are doi termeni, cărora le corespund diagramele Feynman din fig. 7 și 8.

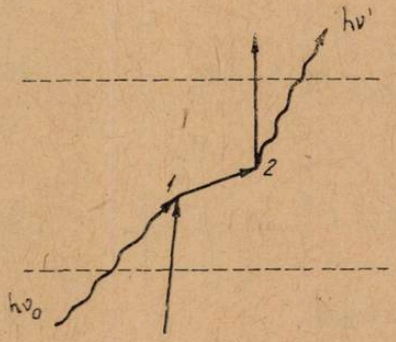


Fig. 7

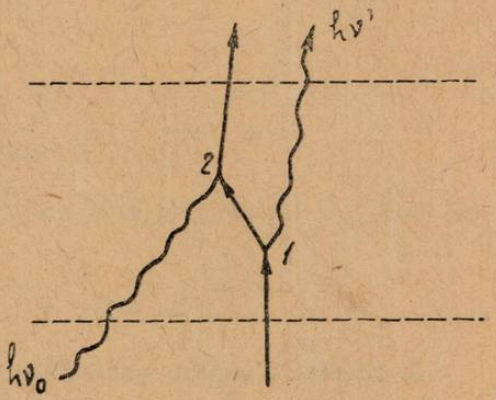


Fig. 8

Situația descrisă între liniile punctate corespunde stării intermediare. În primul caz, fig. 7, electronul absoarbe fotonul $h\nu_0$ incident și obține impulsul acestuia. Apoi, el emite un foton $h\nu'$, modificîndu-și impulsul. În al doilea caz, fig. 8, electronul inițial emite un foton $h\nu'$, obținînd un impuls. Apoi, absoarbe fotonul $h\nu_0$, modificîndu-și impulsul. În ambele cazuri, în starea intermediară, se aplică legea conservării impulsului. Efectul Compton experimental se consideră a fi suma celor două procese descrise de diagramele Feynman, cu stări intermediare diferite. Calculele care se fac pe această cale conduc la rezultatele anterioare, prezentate în 2 și 3.1.

4. Efectul Compton pe electroni orientați magnetic.

Teoria simplă indică difuzia fotonilor polarizați pe electroni liberi, cu spini orientați la întîmplare. Franz, în 1938, a studiat difuzia Compton pe electroni orientați, ajungînd la rezultate confirmate în 1954 de lucrările

lui Lipps și Tolhoek. Secțiunea diferențială $d({}_e\sigma_M)$ în acest caz se scrie :

$$d({}_e\sigma_M) = d({}_e\sigma)_2 + \frac{r_0^2}{2} d\Omega \left\{ P_l \sin^2\theta - P_c \left[\left(\frac{h\nu_0}{h\nu'} - \frac{h\nu'}{h\nu_0} \right) \cos\theta \cos\psi + \right. \right.$$

$$\left. \left. + \left(1 - \frac{h\nu'}{h\nu_0} \right) \sin\theta \sin\psi \right] \right\}, \qquad (18)$$

ψ fiind unghiul dintre direcția fotonului incident și direcția spinului electronului, P_l este gradul de polarizare liniară, iar P_c indică efectul polarizării circulare și anume $P_c = +1$ în cazul polarizării stîngi și $P_c = -1$ pentru polarizarea dreaptă. Numai pentru polarizare circulară, cînd $\psi = 0$ și $P_c = \pm 1$, se obține :

$$d({}_e\sigma_M) = d({}_e\sigma)_2 \pm d({}_e\sigma)' \qquad (19)$$

respectiv :

$${}_e\sigma_M = {}_e\sigma_c \pm {}_e\sigma' \qquad (19')$$

cu :

$${}_e\sigma' = 2\pi r_0^2 \left[\frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha}{(1+2\alpha)^2} - \frac{1+\alpha}{2\alpha^2} \ln(1+2\alpha) \right] \qquad (20)$$

sau, dacă α, dat de (10) este mic :

$${}_e\sigma' = 2\pi r_0^2 \left[\frac{\alpha}{(1+2\alpha)^2} - \frac{1}{3}\alpha + \frac{2}{3}\alpha^2 - \frac{6}{5}\alpha^3 + \ldots \right] \qquad (21)$$

5. Efectul Compton pentru electroni legați

Teoria descrisă a efectului Compton se aplică la electronul liber în repaus, sau la electronul foarte slab legat în atom (electronii de valență). Ea este deci aplicabilă pentru electronul cu o energie de legătură mult mai mică decît energia cinetică T pe care o obține în cazul reculului Compton. În cazul electronilor legați în atom, difuzia necoerentă conduce la alte lungimi de undă ale radiației difuzate față de difuzia pe electron liber (sau foarte slab legat). Ținînd seama de legătura coulombiană a electronului în atom, variația lungimii de undă se scrie :

$$\lambda'' - \lambda = \frac{h}{m_0 c}(1 - \cos\theta) - \lambda^2 D \qquad (22)$$

unde λ'' este lungimea de undă cea mai probabilă pentru fotonul difuzat. Factorul D se scrie :

$$D = b \frac{E_l}{hc} \qquad (23)$$

E_l fiind energia de legătură a electronului, iar b o constantă. Aceste rezultate experimentale au fost găsite de Ross și Kirkpatrick în 1934.

6. Efectul Compton dublu

Difuzia fotonului pe electronul liber, examinată în electrodinamica cuantică, prevede și existența unor efecte de ordin mai mare decît doi și care se suprapun astfel efectului Compton. Din punct de vedere experimental, cel mai semnificativ proces de acest fel este efectul Compton dublu, în care, prin ciocnirea fotonului cu electronul liber, apar doi fotoni difuzați și electronul de recul. (În general, se numește generare multiplă, procesul de ciocnire în urma căruia apar mai multe particule de aceleași gen).

În cazul efectului Compton dublu intervine un termen de ordinul trei, care se interpretează de unii autori ca o corecție radioactivă la efectul Compton singular, încît al doilea foton poate fi socotit ca o radiație de frînare a electronului de recul, în timpul efectului Compton obișnuit. Efectul Compton dublu a fost tratat de Heitler și Nordheim în 1934, Elieser în 1946, Schafroth în 1949—1950, Brown și Feynman în 1952.

Teoria exactă a efectului Compton dublu a fost dezvoltată în 1952 de Mandl și Skyrme pe baza metodei Feynman. În același an, Cavanagh a înregistrat triple coincidențe la difuzia radiației γ a ^{60}Co pe un cristal de antracen, interpretate ca o dublă emisie de fotoni și cea a electronului de recul într-un efect Compton. Unele informații în același sens, obținuseră Hooper și King în 1950 cu emulsii nucleare, sensibile la electroni, sub acțiunea radiației cosmice. Cercetări experimentale au mai întreprins în 1955 Bracci și colectivul, precum și grupul Theus și Beach, ajungînd la rezultate în concordanță cu teoria lui Mandl și Skyrme.

Dacă fotonii emergenți sînt de energii apropiate ($h\nu_1' \simeq h\nu_2'$), secțiunea efectului Compton dublu este de $\frac{1}{137}$ ori mai mică decît cea a efectului Compton singular. Pentru $h\nu_1' \gg h\nu_2'$, secțiunea efectului Compton dublu poate deveni o fracție apreciabilă a secțiunii efectului Compton singular.

Efectul Compton dublu nu intervine la descrierea atenuării unui fascicul îngust de fotoni, care se realizează suficient de corect prin formula Klein-Nishina. El trebuie însă luat în considerație în cazul fasciculelor largi.

7. Efectul Compton plural

Un foton, după ce a produs un efect Compton, poate fi difuzat din nou pe un alt electron, determinînd un nou efect Compton, și așa mai departe. Producerea unei succesiuni de efecte Compton singulare constituie efectul Compton plural. (În general, se numește generare plurală, un proces în care o particulă determină apariția mai multor particule de același gen printr-un tip de interacțiune, la fiecare act de interacțiune generînd numai cîte o particulă). În literatură se întîlnește și denumirea de efect Compton multiplu. După precizările de terminologie făcute, denumirea adecvată este cea pe care am adoptat-o în prezentul text.

Primele cercetări asupra efectului Compton plural le-au întreprins acad. H. Hulubei în 1932—1944 precum și Gorskov și Liatkovski în 1932.

Efectul Compton plural intervine în mod esențial la studiul atenuării fasciculelor largi de fotoni și în cazul difuzorilor cu grosimi mari. De aceea,

s-a studiat în special dependența intensității unui fascicul de fotoni în funcție de grosimea difuzorului, ținînd seama de difuziile Compton succesive ale fotonilor. Astfel, evaluarea intensității fasciculului după a $(n + 1)$-a difuzie se face determinînd unghiul mediu de difuzie. Dacă, după a n-a difuzie Compton, fasciculul a fost deviat cu unghiul θ_n față de direcția inițială (fig. 9), în urma difuziei $(n + 1)$ intervine unghiul

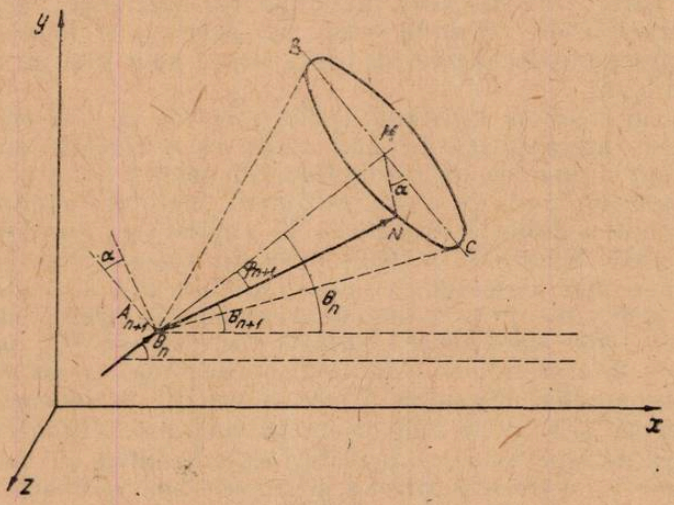


Fig 8.

de difuzie θ_{n+1}, respectiv unghiul φ_{n+1} față de direcția radiației după a n-a difuzie. În urma celei de a $(n + 1)$-a difuzii în A_{n+1}, fotonul poate urma orice direcție sub unghiul φ_{n+1}, încît totalitatea acestor direcții formează un con cu vîrful în A_{n+1} și cu deschiderea $2\varphi_{n+1}$. Baza acestui con o formează, de exemplu, cercul BNC a cărui rază BC se află în planul figurii. Aplicînd teorema cosinusului, din trigonometria sferică, triunghiului sferic cu unghiurile la vîrf θ_n, θ_{n+1} și φ_{n+1}, se obține :

$$\cos\ \theta_{n+1} = \cos\ \theta_n \cos\ \varphi_{n+1} + \sin\ \theta_n \sin\ \varphi_{n+1} \cos\ \alpha \qquad (24)$$

Valoarea medie se obține pentru $\alpha = 90°$ sau $270°$, încît :

$$\overline{\cos\ \theta_{n+1}} = \cos\ \theta_n \cos\ \varphi_{n+1} = \overline{\varepsilon_n}\ \overline{\varepsilon_{n+1}} \qquad (25)$$

cu notațiile $\cos\ \theta_n = \overline{\varepsilon_n}$ și $\overline{\cos\ \varphi_{n+1}} = \overline{\varepsilon_{n+1}}$ întrucît și unghiurile θ_n, respectiv φ_{n+1}, sînt unghiuri medii. La fiecare difuzie, energia fotonului se micșorează cu un factor de forma $\dfrac{1}{1 + \alpha_{n-1}(1 - \overline{\varepsilon_{n-1}})}$, care rezultă din (6) cu notațiile (10) și (25). În aceste condiții, ecuația diferențială pentru intensitatea energetică I_{n+1} a fasciculului difuzat a $(n + 1)$ oară se scrie :

$$\frac{\mathrm{d}I_{n+1}}{\mathrm{d}x} = \frac{\sigma_n I_n}{\overline{\varepsilon_1}\ \overline{\varepsilon_2} \ldots \overline{\varepsilon_{n-1}}[1 - \alpha_n(1 - \overline{\varepsilon_n})]} - \frac{\sigma_{n+1} I_{n+1}}{\overline{\varepsilon_1}\ \overline{\varepsilon_2} \ldots \overline{\varepsilon_n}}, \qquad (26)$$

σ_n și σ_{n+1} fiind secțiunile de interacțiune corespunzătoare. Prin integrare se obține expresia intensității energetice I_{n+1}, a fasciculului difuzat a

$(n + 1)$ -a oară. Valorile acestor intensități, raportate la intensitatea I, sînt prezentate grafic în fig. 10, în funcție de grosimea d a mediului difuzant (pentru fotoni γ cu energie 3 MeV).

Intensitatea totală I a fasciculului este dată de suma intensităților parțiale:

$$I = I_0 + I_1 + I_2 + \dots \tag{27}$$

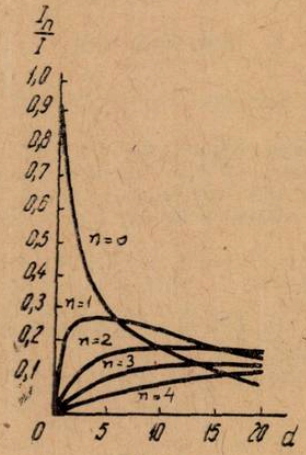


Fig. 9

Hirchfelder și col. am calculat rapoartele $\frac{I_n}{A_0}$ pentru $n = 1 \div 20$ în cazul fotonilor γ cu energii de 1, 3 și 5 MeV, obținînd rezultatele:

$$\frac{I}{A_0} = e^{-\mu_0 x} [1 + 0{,}487\ \mu_0 x + 0{,}03\ (\mu_0 x)^2], \tag{28}$$

$$\frac{I}{A_0} = e^{-\mu_0 x} [1 + 0{,}4\ \mu_0 x + 0{,}008\ (\mu_0 x)^2], \tag{29}$$

$$\frac{I}{A_0} = e^{-\mu_0 x} [1 + 0{,}33\ \mu_0 x + 0{,}004\ (\mu_0 x)^2], \tag{30}$$

ceeace a permis să se deducă expresia generală:

$$I = A_0\, e^{-\mu_0 x} [1 + \alpha \mu_0\, x + \beta\, (\mu_0 x)^2], \tag{31}$$

μ_0 fiind coeficientul liniar de atenuare, iar α și β coeficienți tabelați. A_0 este intensitatea fasciculului inițial. Rezultatul (31) indică o creștere a intensității fasciculului de fotoni, datorită efectului Compton plural la trecerea printr-un difuzor gros, în loc de o atenuare. Spectrul energetic arată însă o diminuare însemnată a energiilor fotonilor respectivi. Mărimea fizică macroscopică, care descrie această creștere este factorul „*Build-up*", adică factorul de creștere. Notat de obicei cu B, în cazul (31) acest factor se scrie:

$$B = 1 + \alpha\, \mu_0 x + \beta\, (\mu_0 x)^2 \tag{32}$$

Cunoașterea factorului de creștere „*Build-up*" este esențială în multe cazuri de cercetare științifică, în aplicații practice, și în dozimetria radiațiilor X și γ. Cercetările intreprinse din 1949, în special de Fano, Spencer, Peebles, Oghievețki, Berger, Goldstein și Wilkens, Gorskov, Saharov, Gusev, Leipunski și alții au condus la multe rezultate utile în acest domeniu excepțional de complex și în care efectul Compton plural joacă un rol hotărîtor.

BIBLIOGRAFIE

1. *Evans* R. *D.* Compton Effect. Handbuch der Physik (ed. S. Flugge), Bd. 34, 218—298, Springer, Berlin, 1958.
2. *Avan L, Avan M.* Industries atomiques, 12, nr. 1—2, 91 (1968)
3. *Heitler W.* The Quantum Theory of Radiation (ed. rusă) Iz. Inos Lit, Moskva, 1956.
4. *Ahiezer A I, Berestețki V. B.* Electrodinamica cuantică Ed. Tehnică, București, 1958.
5. *Hulubei H.* Contribution à l'étude de la diffusion quantique des rayons X, Masson, Paris, 1934.
6. *Galieșev V. S., Oghievețki V. I.*, Orlov A. N., U.F.N., 61, 161 (1957).
7. *Fano U., Spencer L. V., Berger M. J.* Penetration and diffusion of X rays, Handbuch der Physik (Ed. S. Flugge), Bd. 38/2, 660—817, Spinger, Berlin, 1959.
8. *Leipunski O. I. Novojilov B V, Saharov V. N.* Rasprostrannenie gamma — kvantov v veșcestve, Gosizdat Fizmatlit, Moskva, 1960.
9. *Gorskov G. V.* Pronikaiușcie izlucenia radioactivnîh istocinikov, Nauka, Leningrad, 1967.

CINEMATICA RELATIVISTĂ A UNUI PROCES DE CIOCNIRE, CU DOUĂ PARTICULE IN STAREA INIȚIALĂ ȘI FINALĂ

ULIU FLOREA, Univ. Craiova, Cat. de Fizică.

1. Introducere

În fizică, ciocnirile sînt procese de interacție de un anumit tip particular. În momentul inițial, cînd particulele care se vor ciocni sînt depărtate spațial, ele pot fi considerate libere. Apoi ele se apropie una de alta din ce în ce mai mult și, în momentul contactului, interacționează. Ca urmare a interacțiunii pot apare mai multe tipuri de procese : particulele pot rămîne împreună, lipite, poate apare una sau mai multe particule noi, poate să aibă loc între ele o ciocnire elastică în urma căreia particulele rămîn cu aceeași stare internă. Celelalte tipuri de ciocniri, care se petrec cu modificarea stării interne, se numesc ciocniri inelastice.

Procesele de ciocnire apar foarte frecvent în natură. Este suficient cred să amintesc faptul că reacțiile chimice și reacțiile nucleare au la bază astfel de procese, pentru a motiva importanța studiului acestora.

În acest articol îmi propun să prezint cinematica proceselor de ciocnire la care avem două particule atît în starea inițială cît și în starea finală. Într-un studiu clasic, bazat pe relativitatea lui Galilei, legile de conservare a energiei și impulsului sînt suficiente pentru a trage anumite concluzii cinematice despre aceste procese. Aceleași legi, dar exprimate

cuadridimensional cu ajutorul vectorului energie-impuls, se folosesc și într-un studiu bazat pe relativitatea restrînsă a lui Einstein. Trebuie să subliniem că nici studiul clasic și nici cel relativist nu ne permite determinarea unghiurilor de împrăștiere atîta timp cît nu avem nici-o informație despre dinamica procesului.

Să considerăm procesul $1 + 2 \rightarrow 3 + 4$, pe care diagramatic îl reprezentăm ca în fig. 1.

Prin bucla centrală haşurată am reprezentat procesul propriuzis de ciocnire, dinamica acestuia. În general particulele **3** și **4** diferă de particulele **1** și **2**. În particular însă ele pot să coincidă cu acestea.

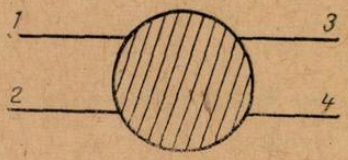


Fig. 1

Studiului unui astfel de proces de ciocnire se poate face fie într-un sistem de referință în care una din particulele inițiale (de obicei aceasta se consideră particula **2**) este în repaus (așa-numitul sistem de laborator /S.L./), fie într-un sistem de referință cu originea în centrul de masă a celor două particule (sistemul centrului de masă /S.C.M./). În S.C.M. impulsul total al particulelor **1** și **2** (respectiv **3** și **4**) este nul. Din acest motiv este avantajos pentru studiul teoretic sistemul centrului de masă. Cele două sisteme de referință sînt legate între ele prin transformările Galilei (într-un studiu clasic) sau prin transformările Lorentz (într-un studiu relativist). Aceste transformări ne permit corelarea mărimilor care descriu procesul, din cele două sisteme de referință. Deși studiul teoretic se face aproape întotdeauna în S.C.M., în final se face o evaluare a mărimilor în S.L., acestea fiind mărimi măsurabile experimental. Modul concret de lucru se va prezenta în paragrafele care urmează.

2. Starea inițială

Fie cuadriimpulsurile particulelor **1** și **2** în S.C.M. p_1' $(\vec{p}', iE_1'/c)$, $p_2'(-\vec{p}', iE_2'/c)$ respectiv în S.L. $p_1(\vec{p}, iE_1/c)$, $p_2(0, im_2c^2/c)$. Mărimile p și E_1 sînt mărimi măsurabile experimental. Menționăm că acești cuadrivectori pot fi scriși ca o matrice coloană, pe primele trei locuri fiind componentele impulsului tridimensional, iar pe locul al patrulea energia înmulțită cu factorul i/c.

Folosind matricea $(A, B) = \vec{A} \cdot \vec{B} + A_4 \cdot B_4$, $A(\vec{A}, A_4)$, $B(\vec{B}, B_4)$ din cuadrivectorii energie impuls introduși mai sus obținem :

$$\left.\begin{aligned} (p_1', p_1') &= p_1'^2 = \vec{p}'^2 - \frac{E_1'^2}{c^2} = -m_1^2 c^2 \\ (p_2', p_2') &= p_2'^2 = \vec{p}'^2 - \frac{E_2'^2}{c^2} = -m_2^2 c^2 \end{aligned}\right\} \qquad (1.1a)$$

$$\left.\begin{aligned}(p_1, p_1) = p_1^2 = \vec{p}^2 - \frac{E_1^2}{c^2} = -\, m_1^2 c^2 \\ (p_2, p_2) = p_2^2 = -\, m_1^2 c^2\end{aligned}\right\} \tag{1.1b}$$

Peste tot în cele ce urmează vom folosi notația $E' = E_1' + E_2'$. Această mărime are o importanță deosebită. În paragraful următor cu ajutorul ei vom corela starea inițială și starea finală. Pentru corelarea energiilor și impulsurilor din starea inițială, exprimate în cele două sisteme de referință, vom folosi proprietatea de invarianță a produselor scalare, care, după cum se știe, este o consecință directă a modului de transformare al cuadrivectorilor.

Din invarianța :

$$((p_1 + p_2), (p_1 + p_2)) = ((p_1' + p_2'), (p_1' + p_2')) \tag{1.2}$$

exprimată explicit sub forma :

$$\vec{p}^2 - \frac{1}{c^2}(E_1 + m_2 c^2)^2 = -\frac{1}{c^2} E'^2$$

obținem :

$$E'^2 = c^2 [2 m_2 E_1 + c^2 (m_1^2 + m_2^2)]. \tag{1.3}$$

De-asemenea, din invarianța :

$$(p_1, (p_1 + p_2)) = (p_1', (p_1' + p_2')) \tag{1.4}$$

adică din expresia :

$$\vec{p}^2 - \frac{1}{c^2} E_1 (E_1 + m_2 c^2) = -\frac{1}{c^2} E_1' (E_1' + E_2') = -\frac{1}{c^2} E_1' E'$$

în care utilizăm relațiile stabilite mai sus, obținem fără prea mari dificultăți :

$$E_1' = \frac{1}{2E'} [E'^2 + c^4 (m_1^2 - m_2^2)]. \tag{1.5}$$

Absolut analog, exprimînd invarianța produsului scalar :

$$(p_2, (p_1 + p_2)) = (p_2', (p_1' + p_2')) \tag{1.6}$$

sîntem conduși la următorul rezultat :

$$E_2' = \frac{1}{2E'} [E'^2 + c^4 (m_2^2 - m_1^2)]. \tag{1.7}$$

Este necesar acum să stabilim și legătura dintre impulsurile tridimensionale $\vec{p}$ și $\vec{p}'$. Aceasta se poate face pornind de exemplu de la prima din relațiile (1.1a) scrisă sub forma $c^2 \vec{p}'^2 = E_1'^2 - m_1^2 c^4$. Folosind aici relația (1.5) obținem :

$$\vec{p}'^2 = \vec{p}^2 \left(\frac{m_2 c^2}{E'}\right)^2.$$

Ţinînd cont de faptul că impulsurile $\vec{p}$ şi $\vec{p}'$ au acelaşi sens, putem extrage simplu rădăcina patrată, obţinînd :

$$\vec{p}' = \vec{p}\left(\frac{m_2 c^2}{E'}\right). \tag{1.8}$$

Sintetizînd cele prezentate pînă acum putem spune că am exprimat toate mărimile ce ne-au apărut în teorie prin mărimi măsurabile experimental, mărimi cunoscute. Într-adevăr, relaţia (1.3) dă energia totală, E', în S.C.M. exprimată cu ajutorul energiei, E_1, a particulei incidente în S.L., mărime măsurabilă experimental. Apoi am exprimat energiile, E_1', şi E_2', fiecare în parte, cu ajutorul mărimii, E', deja cunoscută. În final, relaţia (1.8) exprimă impulsul tridimensional, $\vec{p}'$, tot prin mărimi măsurabile direct, ($\vec{p}$), sau exprimabile prin mărimi măsurabile (E').

Înainte de a încheia acest paragraf să determinăm $\vec{v}_0$ şi γ_0, parametri transformării Lorentz între S.C.M. şi S.L. Pentru aceasta folosim legea de transformare a cuadrivectorilor exprimată explicit sub forma :

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \end{pmatrix}_{\text{S.C.M.}} = \begin{pmatrix} \gamma_0 & 0 & 0 & i\frac{v_0}{c_0}\gamma_0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -i\frac{v_0}{c}\gamma_0 & 0 & 0 & \gamma_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \end{pmatrix}_{\text{S.L.}} \tag{1.9}$$

Am presupus aici că deplasarea relativă a celor două sisteme de referinţă de face în lungul axei 1, adică în lungul axei Ox.
Scriind acum relaţia (1.9) pentru cuadriimpulsul particulei 2 obţinem :

$$\vec{p}' = m_2 \gamma_0 \vec{v}_0 \tag{1.10}$$

$$\gamma_0 = \frac{E_2'}{m_2 c^2}. \tag{1.11}$$

Calcule simple, bazate pe folosirea relaţiilor deduse anterior ne arată că :

$$\vec{v}_0 = \frac{c^2 \vec{p}}{E_1 + m_2 c^2} \tag{1.12}$$

$$\gamma_0 = \frac{E_1 + m_2 c^2}{E'}. \tag{1.13}$$

În acest fel am făcut şi ultimul pas propus aici.

3. Starea finală și legătura ei cu starea inițială

După cum am menționat la început, ne ocupăm numai de cazul în care în starea finală, ca și în starea inițială, rezultă două particule.

Fie cuadriimpulsurile particulelor finale în S.C.M. $p'_3\ (\vec{q}', iE'_3/c)$ $p'_4(-\vec{q}', iE'_4/c)$, respectiv în S.L. $p_3(\vec{p}_3, iE_3/c)$, $p_4(\vec{p}_4, iE_4/c)$. Avem relațiile :

$$\left.\begin{aligned} p_3'^2 &= \vec{q}'^2 - \frac{E_3'^2}{c^2} = -m_3^2 c^2 \\ p_4'^2 &= \vec{q}'^2 - \frac{E_4'^2}{c^2} = -m_4^2 c^2 \end{aligned}\right\} \tag{2.1.a}$$

$$\left.\begin{aligned} p_3^2 &= \vec{p}_3^2 - \frac{E_3^2}{c^2} = -m_3^2 c^2 \\ p_4^2 &= \vec{p}_4^2 - \frac{E_4^2}{c^2} = -m_4^2 c^2 \end{aligned}\right\} \tag{2.1b}$$

Corelarea stării finale cu starea inițială se realizează cu ajutorul legii conservării cuadriimpulsului :

$$p'_1 + p'_2 = p'_3 + p'_4. \tag{2.2}$$

Luînd componenta a 4-a a acesteia obținem :

$$E'_1 + E'_2 = E' = E'_3 + E'_4. \tag{2.3}$$

Grafic procesul de ciocnire se reprezintă ca în fig. 2.

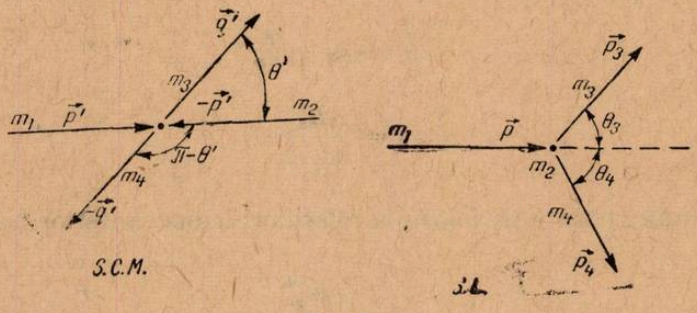


Fig. 2

Din considerarea invarianților :

$$(p'_3, (p'_3 + p'_4)) = (p_3, (p_3 + p_4)) \tag{2.4}$$

$$(p'_4, (p'_3 + p'_4)) = (p_4, (p_3 + p_4)) \tag{2.5}$$

în aceeaşi manieră ca în paragraful precedent, se obţin următoarele relaţii :

$$E'_3 = \frac{E'^2 + c^4 (m_3^2 - m_4^2)}{2E'} \tag{2.6}$$

$$E'_4 = \frac{E'^2 + c^4 (m_4^2 - m_3^2)}{2E'}. \tag{2.7}$$

Să determinăm acum mărimea impulsului $\vec{q}'$ din S.C.M., în starea finală. Pentru aceasta să pornim de la relaţiile (2.1a). Avem :

$$c^2 \vec{q}'^2 = E'^2_3 - m_3^2 c^4 = E'^2_4 - m_4^2 c^4.$$

Putem scrie deci :

$$c^2 \vec{q}'^2 = [(E'^2_3 - m_3^2 c^4)(E'^2_4 - m_4^2 c^4)]^{1/2}.$$

Exprimînd aici pe E'_3 şi E'_4 prin relaţiile (2.6), (2.7), după cîteva calcule simple obţinem :

$$|\vec{q}'| = \frac{E'}{2c} \left\{ \left[1 - c^4 \left(\frac{m_3 + m_4}{E'} \right)^2 \right] \left[1 - c^4 \left(\frac{m_3 - m_4}{E'} \right)^2 \right] \right\}^{1/2} \tag{2.8}$$

Mărimile E'_3, E'_4 şi $|\vec{q}'|$ nu sînt mărimi măsurabile experimental. De aceea în cele ce urmează ne propunem să dăm expresiile mărimilor măsurabile experimental E_3 şi E_4. Pentru a vedea cum se leagă E_3 de E'_3 facem din nou apel la relaţia (1.9). Luînd componenta a 4-a a acestei relaţii pentru cuadrivectorul energie-impuls al particulei 3 obţinem :

$$E_3 = \gamma_0 (E'_3 + v_0 q' \cos \theta'), \; |\vec{q}'| \equiv q'. \tag{2.9}$$

Ţinînd cont de expresiile lui γ_0, v_0, q', E'_3 date anterior găsim :

$$E_3 = \frac{E_1 + m_2 c^2}{2} \left[1 + \frac{m_3^2 - m_4^2}{E'^2} c^4 \right] + c \frac{p}{2} \left\{ \left[1 - c^4 \left(\frac{m_3 + m_4}{E'} \right)^2 \right] \left[1 - c^4 \left(\frac{m_3 - m_4}{E'} \right)^2 \right] \right\}^{1/2} \cos \theta'. \tag{2.10}$$

Procedînd absolut analog, pentru E_4 se găseşte următoarea relaţie :

$$E_4 = \frac{E_1 + m_2 c^2}{2} \left[1 + \frac{m_4^2 - m_3^2}{E'^2} c^4 \right] - c \frac{p}{2} \left\{ \left[1 - c^4 \left(\frac{m_3 + m_4}{E'} \right)^2 \right] \left[1 - c^4 \left(\frac{m_3 - m_4}{E'} \right)^2 \right] \right\}^{1/2} \cos \theta'. \tag{2.11}$$

Această relaţie s-ar fi putut obţine şi direct din relaţia (2.10) schimbînd între ei pe m_3 şi m_4 şi trecînd de la θ' la $\pi - \theta'$, aşa cum dealtfel rezultă şi din figura 2.

Din păcate relaţiile (2.10) şi (2.11) nu ne satisfac încă, deoarece ele conţin dependenţa de unghiul de împrăştiere din S.C.M. Acest unghi

nu este însă măsurabil experimental. De aceea trebuie să dăm mai întîi o legătură între unghiurile de împrăştiere în cele două sisteme de referinţă. Din figura 2 se vede că :

$$\operatorname{tg} \theta_3 = \frac{p_{3\perp}}{p_{3\parallel}}.$$

Componenta transversală a impulsului nu se transformă la trecerea de la un sistem la celălalt ; componenta longitudinală se transformă în conformitate cu relaţia (1.9). Atunci putem scrie :

$$\operatorname{tg} \theta_3 = \frac{q' \sin \theta'}{\gamma_0 \left(q' \cos \theta' + \frac{v_0 E'}{c} \right)} = \frac{\sin \theta'}{\gamma_0 \left(\cos \theta' + \frac{v_0 E'}{cq'} \right)}. \tag{2.12}$$

Ţinînd cont de expresiile lui v_0 şi γ_0 obţinem :

$$\operatorname{tg} \theta_3 = \frac{E' \sin \theta'}{(E_1 + m_2 c^2)(\cos \theta' + k)} \tag{2.13}$$

unde

$$k = \frac{p}{q'} \frac{E_3'}{E_1 + m_2 c^2}. \tag{2.14}$$

Mărimea k este, după cum se poate constata uşor, întotdeauna pozitivă şi diferită de zero. Ea poate fi mai mică sau mai mare decît unitatea. Din relaţia (2.13) avem :

$$\theta_3 \equiv f_k(\theta') = \operatorname{arc\,tg} \frac{E' \sin \theta'}{(E_1 + m_2 c^2)(\cos \theta' + k)} \tag{2.15}$$

Calculînd derivata funcţiei $f_k(\theta')$ obţinem :

$$\frac{\mathrm{d} f_k(\theta')}{\mathrm{d}\theta'} \sim (1 + k \cos \theta'). \tag{2.16}$$

Derivata a doua lui $f_k(\theta')$ fiind întotdeauna negativă pentru θ' în intervalul $(0, \pi)$, din relaţia (2.16) rezultă pentru $\theta' = \arccos\left(-\frac{1}{k}\right)$ avem maxime. Raportul $1/k$ fiind supraunitar pentru $k < 1$ urmează că în acest caz nu avem un unghi de deviaţie θ_3 maxim. În cazul cînd $k > 1$ raportul $1/k$ este subunitar ; există atunci un unghi de deviaţie în S.L. maxim.

Dependenţa funcţională $\theta_3 = f_k(\theta')$ este reprezentată grafic în figura 3. Am pus aici în evidenţă cele două cazuri discutate mai sus : $k > 1$ şi $k < 1$. În mod absolut analog se poate purta discuţia şi pentru particula 4. Pentru a obţine dependenţa energiei E_3 de unghiul de împrăştiere corespunzător în S.L. se rezolvă ecuaţia (2.13) în raport cu $\cos \theta'$.

Apoi aceasta se substituie în relaţia (2.10). Efectuînd calculele se obţine :

$$E_3 = \frac{c^2}{(E_1+m_2c^2)^2 - c^2p^2\cos^2\theta_3}\left\{(E_1+m_2c^2)\left(m_2E_1+c^2\frac{m_1^2+m_2^2+m_3^2-m_4^2}{2}\right)\pm\right.$$

$$\left.\pm pc\cdot\cos\theta_3\left[\left(m_2E_1+c^2\frac{m_1^2+m_2^2-m_3^2-m_4^2}{2}\right)^2 - c^2(c^2m_3^2m_4^2+p^2m_3^2\sin^2\theta_3)\right]^{1/2}\right\}. \tag{2.17}$$

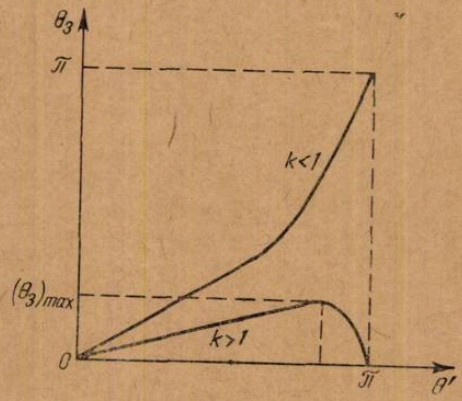


Fig. 3

Se impun acum cîteva discuţii. Evident energia E_3, trebuie să fie mai mare, cel mult egală cu energia de repaus corespunzătoare, m_3c^2. De aceea în cazul cînd $k > 1$ trebuiesc luate ambele semne din faţa termenului al doilea, în timp ce în cazul $k < 1$ se ia un singur semn.
Similar se procedează pentru obţinerea expresiei lui E_4.

BIBLI... STRA"
S...

(*Asociația Internațională de cibernetică* ne-a transmis textul de mai jos cu rugămintea de a-l publica.)

Asociația Internațională de Cibernetică a fost constituită la Namur (Belgia) în 6 ianuarie 1967. Ea și-a fixat ca obiectiv, asigurarea unei legături permanente și organizate între cercetători din diferite țări, care se ocupă de lucrări din diferite sectoare ale Ciberneticii.

Asociația a organizat cinci Congrese internaționale în 1956, 1958, 1961, 1964, 1967. Al cincilea, în special, a avut un succes răsunător: au fost prezentate mai mult de 150 de comunicări de către savanți și cercetători din treizeci de țări. Majestatea sa Regele Belgiei a onorat cu prezența sa ședința festivă.

Asociația editează din 1958 o revistă trimestrială: Cibernetica.

Al 6-lea Congres se va ține la Namur, între 7—11 sept. 1970. Organizatorii doresc ca, cu această ocazie, să se reunească la Namur toți cei care se interesează de dezvoltarea Ciberneticii și aplicațile sale din ce în ce mai numeroase.

Problemele care se vor trata la Congres vor fi împărțite în 5 grupe:

— fundamentele și metodele ciberneticii
— mașinile semantice
— automatizarea
— cibernetica și științele umane
— cibernetica și viața

Limbile oficiale ale Congresului vor fi franceza și engleza.

Persoanele care doresc să devină membri ai Asociației, să participe la Congres sau să obțină informații cu privire la publicațiile Asociației sînt rugate să se adreseze Secretariatului Asociației Internaționale de Cibernetică:

Palais des Expositions, Palais André Rijckmans, Namur (Belgique).

I. P. I. — c. 5287 43 459 Lei 3

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VII

6

IUNIE 1970

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI–46, TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

N. Rezlescu, Iași

1. Rezistivitatea aliajelor diluate. Rezistivitatea reziduală a aliajelor diluate 201

† *D. L. Goldenberg*, Iași

2. Efectul de Haas-Van Alphen 209

M. Catrineccu, S. Levai și *St. Levai*, București

3. Saturația spectrelor de rezonanță magnetică nucleară la substanțele solide 215

Asist. *V. Fochianu*, București

4. Aplicațiile laserului în laboratoarele de învățământ 222

Asist. *Magdalena Ionescu*, București

5. Perclorura de vinil 233

Lupu. M. Dumitru, Constanța

6. Modelarea procedeului de purificare electrică a gazelor în cadrul lucrărilor practice de laborator 239

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ.; **Teodor Bohățiel**, asist. univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Korner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor șef

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE
(SERIA A)
PUBLICAŢIE LUNARĂ PENTRU TINERET
Anul VII nr. 6 iunie 1970

REZISTIVITATEA ALIAJELOR DILUATE. I. REZISTIVITATEA REZIDUALĂ A ALIAJELOR DILUATE

N. REZLESCU, Iaşi

1. Teorii generale asupra rezistivităţii

a. *Legea lui Matthiesen.* Rezistivitatea unui metal poate fi considerată ca fiind datorată la două procese de difuzie : mai întîi difuzia electronilor pe fononi, difuzie ce depinde de temperatură, apoi difuzia electronilor pe imperfecţiunile reţelei şi pe impurităţi, difuzie ce nu depinde de temperatură. Contribuţia la rezistivitate a acestor două procese de difuzie este bine verificată prin experienţe asupra aliajelor diluate.

Deci rezistivitatea poate fi scrisă sub forma:

$$\rho = \rho_r + \rho_0 ,$$

unde ρ_r este rezistivitatea de reţea, care depinde numai de difuzia electronilor pe fononi, iar ρ_0 este rezistivitatea reziduală, care depinde de difuzia electronilor pe defectele reţelei şi pe impurităţi. Evident, ρ_r este rezistivitatea unui metal chimic pur (fără impurităţi) şi a cărui reţea este perfectă (fără defecte). Se mai numeşte rezistivitate ideală. Electronii sînt difuzaţi pe fononi pentru că vibraţiile reţelei constituie perturbaţii ale potenţialului periodic al acesteia. Difuzia electronilor pe vibraţiile reţelei este cu atît mai slabă cu cît temperatura este mai joasă. Rezistivitatea unei reţele ideale va fi egală cu zero la zero absolut.

La temperaturi joase, interacţiunea electronilor cu fononii de joasă energie dă o rezistivitate care variază cu puterea a 5-a a temperaturii:

$$\rho_r = aT^5.$$

La temperaturi înalte, interacţiunea electronilor cu fononii conduce la unghiuri mari de difuzie şi rezistivitatea este proporţională cu secţiunea eficace de difuzie a unui atom care vibrează, deci cu temperatura. Este legea bine cunoscută a variaţiei rezistivităţii unui metal în funcţie de temperatură.

Cum nu există reţele ideale, la temperaturi foarte joase, apropiate de 0°K, se anulează numai primul termen din formula rezistivităţii, adică rezistivitatea datorată fluctuaţiilor reţelei, deoarece aceste fluctuaţii devin aşa de slabe încît nu mai aduc nici un aport la rezistivitate. Ceea ce rămîne — de aici şi numele de rezistivitate reziduală — este rezistivitatea datorată defectelor reţelei şi mai ales impurităţilor. Pentru aliajele diluate, rezistivitatea reziduală este proporţională cu concentraţia în impurităţi.

b. *Legea lui Nordheim.* Rezistivitatea reziduală a unui aliaj binar dezordonat A—B, de concentrație x în atomi A și $1-x$ în atomi B este:

$$\rho_0 = \alpha x (1 - x).$$

Pentru aliajele diluate de atomi A în B, se pot considera electronii A ca impurități ce se deplasează în rețeaua perfectă B; rezistivitatea fiind proporțională cu concentrația în impurități, cum am arătat mai sus, va fi deci proporțională cu concentrația în atomi A, conform formulei de mai sus.

Dar pentru aliajele concentrate nu mai avem o rețea perfectă B. Să presupunem [1] că avem un potențial periodic mediu de forma:

$$U = xU_A + (1 - x)U_B,$$

U_A fiind potențialul în jurul unui atom A, iar U_B potențialul în jurul unui atom B. În jurul fiecărui atom B există o diferență de potențial:

$$U - U_B = x (U_A - U_B),$$

iar în jurul fiecărui atom A diferența:

$$U - U_A = (1 - x) (U_B - U_A).$$

Probabilitatea de difuzie pe un atom depinzînd de pătratul potențialului perturbator, vom avea pentru un atom A această probabilitate de difuzie proporțională cu:

$$C_A = (1 - x)^2 \left| \int \psi_K^* (U_B - U_A) \psi_{K'} \, dk' \right|^2,$$

și pentru un atom B:

$$C_B = x^2 \left| \psi_K^* (U_A - U_B) \psi_{K'} \, dk' \right|^2.$$

Deoarece avem o fracțiune x de atomi A și o fracțiune $1 - x$ de atomi B, probabilitatea totală de difuzie a unui electron este:

$$xC_A + (1 - x) C_B = [x (1 - x)^2 + (1 - x) x^2] \left| \int \psi_K^* (U_B - U_A) \psi_{K'} \, dk' \right|^2$$

sau:

$$= x(1-x) \left| \int \psi_K^* (U_B - U_A) \psi_{K'} \, dk' \right|^2;$$

deci rezistivitatea reziduală rămîne, și pentru aliajele concentrate, proporțională cu $x(1 - x)$.

c. *Regula lui Mott.* Ca un corolar al legii lui Nordheim, putem presupune, în primă aproximație, că variația de rezistivitate produsă de 1% atomi A în B este aceeași cu cea produsă de 1% atomi B în A. Mott a arătat că aceasta este adevărat pentru metalele care au volume atomice și configurații electronice similare (Ag—Au, Mg—Cd, Pd—Pt).

d. *Legea lui Norbury-Linde.* Cînd impurități cu valențe crescătoare sînt introduse într-un metal, rezistivitatea reziduală crește cu Z^2, unde Z

este diferența de valență între cei doi constituanți. Se mai numește și legea efectului de valență.

Potențialul perturbator în vecinătatea impurității va fi egal cu $\frac{Ze^2}{r}$.

În realitate potențialul variază mult mai repede din cauza efectului de ecran, dar oricum el va fi proporțional cu Z. Cum probabilitatea de difuzie este porporțională cu pătratul potențialului perturbator, ea va fi deci proporțională cu Z^2. Această proprietate este bine verificată pentru Zn, Ga, Ge, As ($Z = 1, 2, 3, 4$) dizolvați în Cu.

2. *Teoria lui Friedel.* Se pare că, pentru a calcula contribuția la rezistivitate adusă de impuritățile din rețeaua cristalină a unui metal, cel mai bine se pretează aliajele de metale nobile (Au, Cu, Ag) cu metale de tranziție (Mn, Ni, Cr, Fe, Co), cu mică concentrație a acestora din urmă, adică așa numitele aliajele diluate. Întrucît numărul de atomi ai metalului de tranziție dizolvat în metalul nobil este mic, acești atomi pot fi considerați ca impurități în rețeaua cristalină a metalului nobil.

Pentru a putea interpreta unele rezultate experimentale asupra proprietăților electrice și magnetice a acestor aliaje, rezultate ce pun în evidență existența interacțiunii la mare distanță între atomii magnetici Friedel [1—4] studiază structura electronică a impurităților în metal, și încearcă a da un model de interacțiune.

El extinde noțiunea de „*stări legate virtual*", cunoscută din difuzia electronilor pe atomii liberi, la cazul impurităților de tranziție dizolvate în metale. Se asimilează electronii din rețeaua neperturbată cu un gaz de electroni liberi de nivele Fermi E_F. Elementul de tranziție, cu $2Z$ electroni „d", nu posedă un potențial suficient de atractiv pentru a avea nivele legate „d". Dar stările, „d" ale acestei impurități se găsesc în prezența stărilor de conducție (stări „d") a matricei, stări care au energii de valori comparabile. Ne găsim în prezența unui caz particular de rezonanță. Ca urmare a rezonanțelor cu stările de conducție a matricei, vom avea un fel de pachet de unde centrat pe impuritate, pachet a cărui energie este distribuită în jurul unui nivel mediu E_0, iar în spațiu, în jurul atomului de impuritate (fig. 1). Amplitudinile componentelor „d" a stărilor matricei de energii apropiate de E_0 sînt mari în jurul atomului de impuritate din cauza efectului de rezonanță și dau loc la un exces de încărcare aproximativ egală cu cea pe care ar avea-o starea legată dacă ea ar exista. Avem așa numita „stare legată virtual".

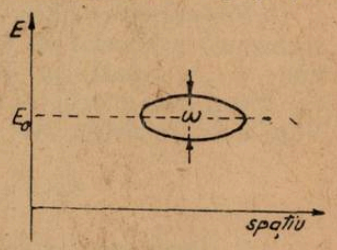


Fig. 1. Impuritatea de metal de tranziție în metal nobil.

Valoarea rezistivității reziduale poate fi obținută pornind de la cunoașterea secțiunii eficace de difuzie S datorată ecranării produsă de pachetul de unde centrat pe impuritate, care poate fi scrisă, după Ziman [5], sub forma :

$$S = \frac{4}{k_F^2} \sum_{l=1}^{\infty} \sin^2 (\eta_{l-1} - \eta_l),$$

unde η_l, defazajul lui ψ_l, este diferența de fază între formele asimtotice a părții radiale a undei difuzate și a celei nedifuzate, adică în absența potențialului de difuzie (impurității). Trebuie prin urmare să calculăm defazajul η_l.

Într-un model de electroni liberi și cu o formă simplă de groapă de potențial, Friedel [4] arată că defazajele η_l a componentelor „d" pot fi date schematic prin curba *a* (fig. 2) pentru o stare legată și prin curba *b* (fig. 2) pentru o stare legată virtual. În fig. 2 zero-ul de energie este luat arbitrar ca minimul benzii de conductibilitate a metalului. Componentele „d" formînd ecranul aparțin la intervalul de energie w, care constituie lărgimea „stării legate virtual". Lărgimea w este cu atît mai mică cu cît energia medie E_0 a stării legate virtual se găsește mai aproape de energia minimului benzii de conductibilitate.

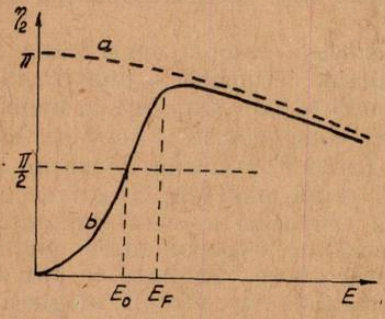


Fig. 2. Defazajele pentru o stare legată (curba a) și pentru o stare legată virtual (curba b).

Defazajul poate fi calculat cu ajutorul regulii de sumare a lui Friedel. Fie α numărul electronilor de conducție pe atom în matrice, iar z numărul de electroni „d" ai metalului de tranziție. Atomul de tranziție cedează electronii săi „d" matricei. Încărcarea de ecran este :

$$Z = z - \alpha$$

(în sistemul de unități atomice $\hbar = m = e = 1$, care se va folosi și mai departe). Regula de sumare a lui Friedel dă :

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1)\, \eta_l(E_F),$$

unde $\eta_l(E_F)$ sînt defazajele componentelor sferice l ale nivelului Fermi E_F. Vom avea prin urmare :

$$Z - \alpha = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1)\, \eta_l(E_F).$$

Friedel presupune pentru simplificare că încărcarea de ecran este furnizată în special de electronii „d" ($l = 2$). În cazul metalelor nobile unde $\alpha = 1$ această presupunere este adevărată întrucît defazajele pentru $l \neq 2$ sînt mici și deci tot ecranul este produs de nivelul virtual „d" ($l = 2$). Vom avea în acest caz:

$$Z_2(E_F) = \frac{2l + 1}{\pi}\, \eta_2(E_F) = \frac{5}{\pi}\, \eta_2(E_F).$$

3. **Decuplarea stărilor legate virtual.** Se știe că într-un atom care posedă $2Z$ electroni „d" formînd un strat incomplet, se cîștigă energie la decuplarea a două direcții de spin. Dacă p este numărul de electroni (sau de găuri) neperechi, de o direcție de spin, energia de schimb care stabilizează această stare este :

$$\Delta E_s = -\frac{1}{2} p\,(p - 1)\Delta E,$$

unde ΔE este cîștigul mediu de energie cînd, pentru doi electroni, se trece de la poziția antiparalelă de spin la poziția paralelă. ΔE poate fi considerată ca aproape constantă pentru ansamblul de elemente de tranziție de la scandiu la nichel și egală aproximativ cu 0,6 eV.

La decuplarea spinilor, variația totală de energie se reduce, în primă aproximație, la variația de energie de schimb ΔE_s. Cum această energie este negativă, se va obține întotdeauna, pentru un atom liber, un decuplaj maxim între două direcții de spin. Este regula lui Hund. Această decuplare dă naștere unui moment magnetic.

În cazul unei stări legate virtual, încărcarea de ecran $Z_2(E_F)$ (fig. 3, curba a) se poate decupla în $Z_2^{\uparrow}(E_F)$ și $Z_2^{\downarrow}(E_F)$ pentru fiecare direcție de spin (fig. 3, curbele b și c). Starea virtuală de energie medie E_0 dă două stări legate virtual, de energii medii $E_0^{\uparrow}$ și $E_0^{\downarrow}$. Dacă :

$$p = Z_2^{\uparrow}(E_F) - Z_2^{\downarrow}(E_F)$$

este decuplajul spinilor, variația de energie de schimb datorată acestui decuplaj este după Friedel :

$$\Delta E_s = -\frac{1}{2} p^2 \Delta E,$$

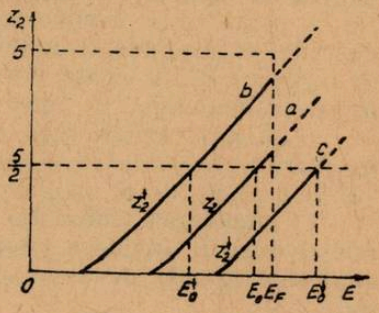


Fig. 3. Decuplarea în două componente a stării legate virtual.

de unde el găsește, pentru condiția de decuplaj, forma :

$$2\,\Delta E \frac{dZ_2}{dE} > 1;$$

$\frac{dZ_2}{dE}$ (fig. 4) este densitatea încărcării de ecran pe unitate de energie. Analizînd această condiție de decuplaj, Friedel ajunge la concluzia că impuritățile de tranziție nu trebuie întotdeauna să urmeze regula lui Hund : nu există decuplaj a două direcții de spin decît dacă nivelul „d" are o lărgime w destul de mică, sau dacă el conține un număr de electroni sau de găuri pozitive apropiat de 5.

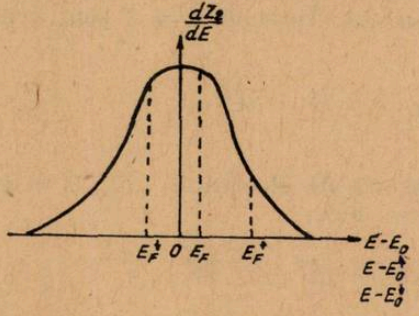


Fig. 4. Distribuția densității încărcării de ecran pe unitate de energie.

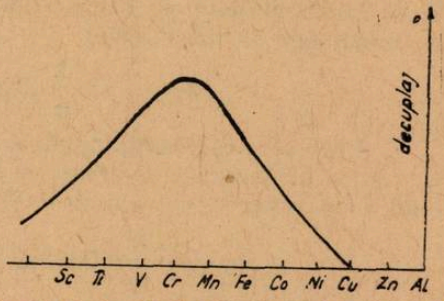


Fig. 5. Curba de distribuție pentru intensitatea de decuplaj a metalelor de tranziție.

Se știe, pe de altă parte, că lărgimea w a unei stări legate virtual „d" crește cu energia sa medie E_0 (pentru energii nu prea mari). Impuritățile de tranziție a căror straturi „d" sînt incomplete, au cu necesitate energii E_0 de ordinul nivelului Fermi al matricei ; lărgimea w trebuie prin urmare să crească cu energia Fermi a matricei, deci cu valența sa. În concluzie, decuplajul spinilor va fi cu atît mai dificil cu cît matricea va avea o valență mai ridicată.

Metalele nobile, cu un singur electron de conductibilitate (Au, Cu, Ag), sînt deci favorabile decuplajului; din contra, în aluminiu nici un element de tranziție nu poartă moment magnetic.

Friedel a ajuns, în rezumat, la următoarele concluzii: în aliajele pe bază de aluminiu decuplajul este nul sau foarte slab, chiar pentru elementele centrale seriei (Cr, Mn, Fe); la aliajele pe bază de cupru sau aur există un puternic decuplaj pentru elementele centrale (Mn, Fe) (fig. 5); pentru elementele în care $2Z$ este mic (Sc) sau apropiat de 10 (Co, Ni) nu se poate trage o concluzie sigură. Maximul pentru cel mai puternic decuplaj corespunde cromului pentru că în acest caz nivelul Fermi cade în mijlocul stării legate virtual. Impuritățile apropiate de crom poartă moment magnetic, în timp ce impuritățile mai depărtate nu poartă.

Calculul rezistivității reziduale necesită cunoașterea momentelor magnetice. Acest lucru a fost deja efectuat de Daniel [7] în 1962, dar valorile găsite de el s-au dovedit în unele cazuri inexacte.

4. **Aplicarea teoriei lui Friedel a stărilor legate virtual la calculul rezistivității reziduale a aliajelor diluate.** Rezistivitatea reziduală a unui aliaj diluat, cînd nu avem decuplaj a stărilor legate virtual, se poate scrie [6]:

$$\Delta\rho = \frac{4\pi c}{k_F \alpha} \sum_l l \sin^2(\eta_{l-1} - \eta_l),$$

unde k_F este vectorul de undă al nivelului Fermi, c este concentrația metalului de tranziție în aliaj, iar α este numărul electronilor de conductibilitate pe atom, în matrice. Este cazul aliajelor pe bază de aluminiu.

Cînd stările legate virtual sînt decuplate, rezistivitatea reziduală se scrie:

$$\Delta\rho = \frac{4\pi c}{k_F \alpha}\left[\sin^2(\eta_0 - \eta_1) + \sin^2(\eta_1 - \eta_2^{\uparrow}) + \sin^2(\eta_1 - \eta_2^{\downarrow}) + \frac{3}{2}(\sin^2\eta_2^{\uparrow} + \sin^2\eta_2^{\downarrow})\right].$$

Este cazul aliajelor pe bază de cupru sau aur. Întrucît $\alpha = 1$ vom avea de asemenea în acest caz:

$$Z - 1 = \frac{1}{\pi}[2\eta_0 + 6\eta_1 + 5(\eta_2^{\uparrow} + \eta_2^{\downarrow}).$$

Trebuie examinate două cazuri:

a) toată încărcarea de ecran este furnizată de electronii „d" ($l = 2$), cînd prin urmare $\eta_0 = \eta_1 = 0$. Vom avea deci:

$$\Delta\rho = \frac{10\pi c}{k_F}(\sin^2\eta_2^{\uparrow} + \sin^2\eta_2^{\downarrow}) \text{ și } \eta_2^{\uparrow\downarrow} = \frac{\pi}{5} Z_2^{\uparrow\downarrow};$$

b) încărcarea de ecran nu este furnizată în întregime de electronii „d". În acest caz Daniel [7] presupune $\eta_1 = \frac{1}{2}\eta_0$ și deci:

$$\Delta\rho = \frac{4\pi c}{k_F}\left[\sin^2\frac{\eta_0}{2} + \sin^2\left(\frac{\eta_0}{2} - \eta_2^{\uparrow}\right) + \sin^2\left(\frac{\eta_0}{2} - \eta_2^{\downarrow}\right) + \frac{3}{2}(\sin^2\eta_2^{\uparrow} + \sin^2\eta_2^{\downarrow})\right].$$

Mai departe calculele sînt făcute numai pentru primul caz. S-a lucrat în unităţi atomice $e = \hbar = m = 1$:

$$E_F = \frac{h^2}{2}\frac{k_F^2}{m} = \frac{k_F^2}{2} \text{ în u.a.}$$

$E_F(\text{Cu}) = 7$ eV $\qquad k_F(\text{Cu}) = 0{,}72$ în u.a.

$E_F(\text{Au}) = 5{,}5$ eV $\qquad k_F(\text{Au}) = 0{,}638$ în u.a.

În tabelul următor sînt date rezistivităţile reziduale calculate pentru aliajele de metale de tranziţie Mn, Fe, Co şi Ni în metale nobile Au şi Cu, presupunînd, mai întîi, că atomii de Mn, Fe, Co şi Ni poartă moment magnetic egal cu 4, 3, 2, şi respectiv, 1 μB. Această ipoteză pare puţin realistă în ceea ce priveşte Co şi Ni, dar se ştie că aliajele de Cu—Co şi Au—Co sînt antiferomagnetice. Există deci atomi de cobalt purtînd moment magnetic. În aliajele de nichel mai concentrate se produce un fenomen asemănător. Este deci posibil a ne imagina că unii atomi de nichel poartă de asemenea moment magnetic. Apoi se dau rezistivităţile calculate în ipoteza că Ni şi Co nu poartă nici un moment magnetic. Aceste calcule au fost făcute la Centrul de cercetări asupra temperaturilor foarte joase-Grenoble (Franţa). În ultima coloană sînt date rezistivităţile calculate de Daniel [7].

Moment magnetic (μB)			4	3	2	1	0	ρ_{exp} ($\mu\Omega$.cm)	ρ_{Daniel} [7] ($\mu\Omega$.cm)
ρ ($\mu\Omega$. cm)	Mn în	Cu	3,52	—	—	—	—	—	2,5
		Au	3,74	—	—	—	—	3,52	0,7
	Fe în	Cu	3,06	8,62	—	—	—	8,54	4
		Au	3,48	9,72	—	—	—	8,15	3,5
	Co în	Cu	3,95	8,38	8,62	—	6,60	4,52	4,7—8,2
		Au	4,45	9,48	9,72	—	7,45	6,01	5,4
	Ni în	Cu	—	—	—	3,52	1,835	—	1,8
		Au	—	—	—	3,74	2,06	0,89	2

Pentru studiul experimental s-au folosit eşantioane sub formă de de fire supuse la tratamente identice. Pentru aliajele Au—Fe şi Au—Ni s-au măsurat eşantioane cu concentraţii cuprinse între 3,3% şi 60%; pentru Au—Mn s-au studiat mai puţine concentraţii.

Au—Mn : 1,2—3,2—5,6—12%;

Au—Mn : 9,45—8—10, 2—15, 7—21—28, 2—36, 5—43, 6—60, 2%;

Au—Ni : 3, 3—9, 4—15—20, 2—27, 2—35, 4—42, 4—59%.

Aliajele Au—Co studiate au avut o concentrație mai mică în cobalt :

Au—Co : 1—2—3—4—6, 7%.

Toate aceste eșantioane au fost recoapte timp de 24 ore la o temperatură situată între 850°C și 950°C, în funcție de aliaj, iar călirea s-a făcut sub o presiune de 120 kg hidrogen normal.

Aliajele pe bază de cupru au fost recoapte la 950°C. Ele au avut următoarele concentrații :

Cu—Fe : 0,1—0,5—1% ;

Cu—Co : 2%.

Rezistivitatea tuturor eșantioanelor a fost măsurată la temperaturi cuprinse între 1,2 și 4,2°K, printr-o metodă de patru puncte. Rezistivitatea reziduală măsurată este dată în penultima coloană a tabelului precedent. Valorile experimentale pentru rezistivitatea reziduală se apropie cel mai mult (a se vedea tabelul precedent) de valorile calculate în ipoteza că :

momentul magnetic al fierului este egal cu 3 μB,
momentul magnetic al nichelului este egal cu 0,
momentul magnetic al cobaltului este egal cu 0,
momentul magnetic al manganului este egal cu 4 μB.

În ceea ce privește cobaltul în aliajul Cu—Co de concentrație 2%, se pare că acesta poartă un moment magnetic egal cu 4 μB, valoarea experimentală pentru rezistivitatea reziduală apropriindu-se mai mult de cea calculată în această ipoteză. Și unele măsurători magnetice efectuate pe un aliaj Cu—Co arată că cobaltul poartă un noment magnetic egal cu 4 μB [8].

În concluzie se poate spune că teoria stărilor legate virtual a lui Friedel explică destul de bine valorile mari găsite pentru rezistivitatea reziduală în aliajele diluate de metale de tranziție în metale nobile.

BIBLIOGRAFIE

1. *P. de Fajet* de *Casteljan* și *J. Friedel*, J. Phys. Rad. 17, 1956, p. 27.
2. *J. Friedel*, Can. J. Phys. 34, 1956, p. 1190.
3. *J. Friedel*, J. Phys. Rad. 19, 1958, p. 573.
4. *A. Blandin* și *J. Friedel*, J. Phys. Rad. 20, 1959, p. 160.
5. *Ziman*, Principles of the theory of solids, Cambridge 1964, p. 188.
6. *K. Huang*, Proc. Phys. Soc. 60, 1948, p. 161.
7. *E. Daniel*, J. Phys. Chem. Solids 23, 1962, p. 975.
8. *R. Tournier*, Thèse, Université de Grenoble.

EFECTUL DE HAAS-VAN ALPHEN

D. L. GOLDENBERG — Centrul de cercetări tehnice și fizice Iași

Unul din rezultatele fundamentale ale mecanicii cuantice a sistemelor de mai multe particule este stabilirea caracterului simetric sau antisimetric al funcției de undă a sistemului. Proprietatea de simetrie sau antisimetrie a funcției de undă reprezintă una din caracteristicile fizice primordiale ale particulelor. În funcție de această caracteristică particulele se împart în două categorii a căror comportare este esențial diferită : fermioni și bosoni. Fermionii printre care se numără protonii, neutronii, electronii sînt descrișI în orice stare numai prin funcții de undă antisimetrice. Bosonilor (particulele α sau unele nuclee) le corespund funcții de undă simetrice. După cum au arătat rezultatele experimentale fermionii sînt particule cu spin semiîntreg $\left(\frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \ldots\right)$ iar bosonii particule cu spin întreg $(0, \hbar, \ldots)$.

Fermionii care ne vor interesa în cele ce vor urma se supun unui principiu fundamental în mecanica cuantică a mai multor corpuri și anume principiului „excluziunii" al lui Pauli, principiu care este o consecință directă a antisimetriei funcțiilor de undă fermionice. Conform acestui principiu nu poate fi realizată o astfel de situație în care starea a doi fermioni să coincidă perfect. Cu alte cuvinte cel puțin unul dintre numerele cuantice ce caracterizează starea fiecărui fermion trebuie să difere.

Nivelul Fermi. În mecanica cuantică anumite mărimi fizice (energie, moment cinetic) se caracterizează printr-un spectru de valori discret. Cu alte cuvinte nu sînt posibile decît anumite stări ale sistemelor cuantice, stări care corespund valorilor admisibile ale acestor mărimi (valori proprii). Faptul că valorile permise pentru energia unui sistem de mai multe particule formează un șir discret ne conduce în cazul fermionilor la o concluzie importantă.

Deoarece la temperaturi joase există tendința ocupării nivelelor energetice inferioare se presupune că la 0°K toate aceste nivele sînt ocupate. Dar datorită principiului lui Pauli fiecare nivel energetic va fi ocupat doar de un număr finit de electroni (în general de fermioni) egal cu gradul de degenerare al nivelului respectiv. În cazul electronilor liberi de exemplu, pe fiecare nivel energetic se află doi electroni a căror stare cuantică diferă doar prin semnul opus al proiecției spinului pe o direcție arbitrară. De aceea electronii vor fi siliți să umple succesiv nivelele inferioare, astfel încît va exista totdeauna un nivel energetic care să limiteze superior nivelele „pline". Acest nivel, numit nivel energetic Fermi este o caracteristică importantă a fermionilor căci pentru temperaturi nu prea înalte rolul esențial în toate efectele îl joacă electronii aflați pe nivele apropiate de nivelul Fermi.

Intuitiv, ne putem imagina sistemele de fermioni ca formînd o „mare", „marea Fermi" a cărei suprafață este formată din fermionii de pe nivelul Fermi, singurii care la temperaturi superioare lui 0°K pot sări pe nivelele energetice superioare.

Suprafața Fermi. Energia electronilor liberi depinde, după cum se știe, pătratic de impuls după relația :

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \tag{1}$$

În general dependența lui ε de impuls nu este chiar atît de simplă. Cunoașterea funcției $\varepsilon = \varepsilon(\vec{p})$ sau a ecuației de dispersie permite obținerea unor concluzii deosebit de importante referitoare la proprietățile electronilor. Astfel, ținînd seama de ecuațiile lui Hamilton, se poate scrie :

$$\vec{V} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{p}} = \text{grad}_{\vec{p}} \varepsilon$$

Vitezele electronilor sînt deci normale la suprafețele $\varepsilon(\vec{p}) = \varepsilon_0 =$ $=$ const, deci la suprafețele de energie constantă (suprafețe izoenergetice în spațiul impulsurilor). Deoarece, după cum am arătat mai sus, rolul esențial îl joacă totdeauna electronii aflați în apropierea nivelului Fermi, este natural ca rolul esențial printre suprafețele izoenergetice să-l joace suprafața (suprafețele) ce corespund energiei Fermi ε_F

$$\varepsilon(\vec{p}) = \varepsilon_F \tag{2}$$

numită suprafață Fermi.

Faptul că aceluiași ε_F îi corespund mai multe suprafețe Fermi se datorește caracterului multiform al funcției $\varepsilon = \varepsilon(\vec{p})$. Acest caracter multiform se datorește structurii în zone, a spectrului energetic al electronilor în solide (existenței unor zone energetice permise separate în general prin cîte o zonă interzisă). Fiecărei zone energetice îi corespunde o suprafață Fermi.

Proprietățile topologice ale suprafețelor izoenergetice prezintă, după cum vom arăta, o deosebită importanță deoarece ele determină caracterul mișcării electronilor din solide în cîmp electric sau magnetic. Prezintă de asemeni importanță tipul secțiunilor plane ale acestor suprafețe și în special numărul direcțiilor normale pentru care secțiunile plane corespunzătoare sînt curbe deschise. Împărțim astfel suprafețele izoenergetice în :

I. Suprafețe închise (sfere pentru electronii liberi) (fig. 2)

II. Suprafețe deschise pentru care : a) există secțiuni plane deschise doar pentru un număr finit de direcții ale normalelor sau nu există astfel

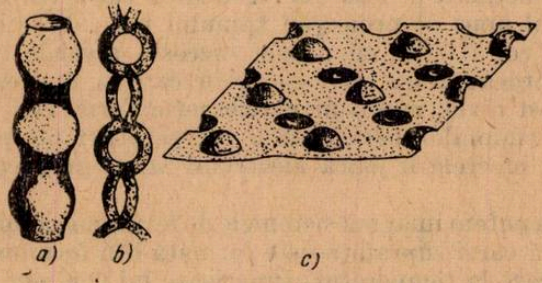


Fig. 1

de secțiuni (fig. 1 b) b) există o multiplicitate unidimensională de secțiuni plane deschise (fig. 1 a). c) există o multiplicitate bidimensională de secțiuni plane deschise (fig. 1 c).

Electronul în cîmp magnetic omogen. Se ştie că asupra unui electron în mişcare într-un cîmp electromagnetic acţionează o forţă Lorentz :

$$\vec{f} = e\left\{\vec{E} + \frac{1}{c}[\vec{v}\,\vec{H}]\right\} \tag{5}$$

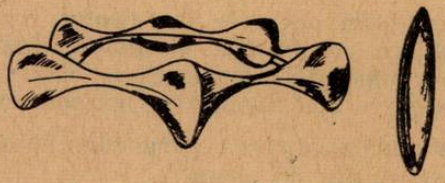


Fig. 2

Cîmpul electric $\vec{E}$ duce la accelerarea electronului aflat în cîmp, pe cînd cîmpul magnetic se manifestă doar prin curbarea traiectoriei particulei încărcate aflată în cîmp. În lipsa cîmpului electric primul termen din expresia forţei Lorentz dispare şi ecuaţia de mişcare a electronului se scrie :

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{e}{c}[\vec{v}\,\vec{H}] \tag{6}$$

Ţinînd cont de relaţiile (2) şi (6) obţinem :

$$\frac{d\varepsilon(\vec{p})}{dt} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\vec{p}}\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{v}\frac{d\vec{p}}{dt} = 0$$

de unde, după integrare, avem :

$$\varepsilon(\vec{p}) = \text{const} \tag{7}$$

De asemenea, înmulţind relaţia (6) scalar cu $\vec{H}$, vom obţine în cazul unui cîmp staţionar :

$$\frac{d(\vec{p}\vec{H})}{dt} = 0$$

şi de aici :

$$p_{\parallel} = \text{const} \tag{8}$$

unde $p_{\parallel}$ este proiecţia impulsului pe direcţia cîmpului exterior $\vec{H}$.

Din relaţiile (7) şi (8) conchidem că într-un cîmp magnetic staţionar electronii se vor mişca în spaţiul impulsurilor pe traiectorii care se obţin din intersecţia suprafeţelor izoenergetice cu planele $p_{\parallel} = \text{const}$ (planele cu normala în direcţia lui $\vec{H}$). Pentru electronii de pe suprafaţa Fermi, care prezintă un interes major, traiectoriile acestora vor fi astfel obţinute prin intersecţia suprafeţei Fermi cu o familie uniparametrică de plane cu normalele orientate în direcţia lui $\vec{H}$. Pentru electronii liberi suprafaţa Fermi este o sferă astfel că traiectoriile în spaţiul impulsurilor sînt cercuri.

Putem trage o altă concluzie interesantă proiectînd ecuaţia (6) pe un plan perpendicular pe cîmpul magnetic $\vec{H}$. Obţinem :

$$\frac{d\vec{p}_\perp}{dt} = \frac{e}{c}\frac{d\vec{r}_\perp}{dt}\vec{H} \tag{9}$$

unde $\vec{p}_\perp$ şi $\vec{r}_\perp$ sînt componentele impulsului, respectiv vectorului de poziţie, perpendiculare pe direcţia cîmpului. Rezultă, prin urmare, că proiecţia „vitezei" punctului reprezentativ din spaţiul impulsurilor şi proiecţia vitezei reale a electronului pe planele cu normala în direcţia lui $\vec{H}$ sînt perpendiculare ($d\vec{p}$ este perpendicular pe $d\vec{r}$).

Pe de altă parte, din (9) obţinem :

$$\frac{d\vec{p}_\perp}{dt} = -\frac{eH}{c}\frac{d\vec{r}_\perp}{dt}$$

şi de aici prin integrare :

$$\frac{p_\perp}{r_\perp} = -\frac{e}{c}H \tag{10}$$

Am presupus aici că $\vec{p}_\perp$ şi $\vec{r}_\perp$ au acelaşi punct de aplicaţie. Semnul (—) apare deoarece sarcina electronului este negativă ($+e < 0$).

Concluzia pe care o tragem din relaţia (10) este că traiectoriile reale ale electronilor se pot obţine din cele aflate în spaţiul impulsurilor printr-o omotetie şi o rotaţie de — 90° (în sensul acelor ceasornicului). În fig. 3 am reprezentat grafic traiectoria electronului în spaţiul impulsurilor (fig. 3a) şi în spaţiul real (fig. 3 b), traiectorie ce apare în cazul unor metale ca Au sau Cu (traiectorie tip „dog bone" — „os de cîine").

Trebuie să menţionăm, însă, că pentru metale, traiectoriile în spaţiul impulsurilor au în general forme foarte variate. Ele se împart în primul rînd în traiectorii închise şi traiectorii deschise. În cazul traiectoriilor închise mişcarea electronilor este periodică atît în spaţiul impulsurilor

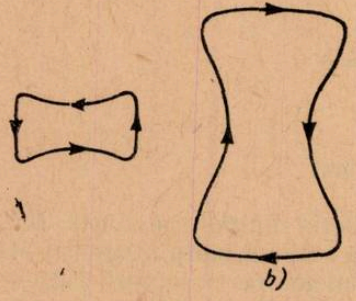


Fig. 3

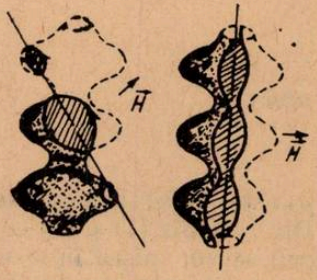


Fig. 4

cît şi în spaţiul real, pe cînd în cazul traiectoriilor deschise periodicitatea nu apare, după cum e natural, nici în spaţiul impulsurilor, nici în spaţiul real. Ambele tipuri de traiectorii care apar pe o aceeaşi suprafaţă izoenergetică sînt reprezentate în figura 4.

Toate aceste rezultate ilustrează importanța deosebită a cunoașterii formei suprafețelor izoenergetice în general și a suprafeței Fermi în particular precum și a secțiunilor lor plane. În acest scop au fost dezvoltate, mai ales în ultimii ani, o serie de metode experimentale destul de precise. Una din acestea se bazează pe unul din cele mai interesante efecte din fizica corpului solid : efectul de Haas-van Alphen.

Efectul de Haas-van Alphen. După cum am arătat mai sus traiectoriile electronilor în spațiul impulsurilor se obțin ca intersecții ale suprafețelor izoenergetice cu planele a căror normale au direcția lui $\vec{H}$. În cazul electronilor liberi a căror ecuație de dispersie este :

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_\perp^2 + p_\parallel^2) \tag{11}$$

suprafețele izoenergetice sînt sfere, deci traiectoriile sînt cercurile : $p_\perp = \text{const}$.

După cum știm, energia unei particule în mișcare circulară (rotatorul din mecanica cuantică) este cuantificată, astfel încît vor fi posibile doar acele traiectorii pe care :

$$\varepsilon_\perp = \frac{p_\perp^2}{2m} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_H \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{12}$$

unde ω_H este frecvența unghiulară (pulsația) Larmor a mișcării electronului pe o traiectorie circulară în cîmp magnetic.

Prin urmare vor fi posibile doar acele mișcări pentru care aria cercului $p_\perp = \text{const}$ va fi :

$$S = \pi p_\perp^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right) 2\pi\hbar \frac{e}{c} H \tag{13}$$

Diferența dintre ariile a două cercuri va fi, evident, un multiplu al valorii :

$$\Delta S = 2\pi\hbar \frac{e}{c} H \tag{14}$$

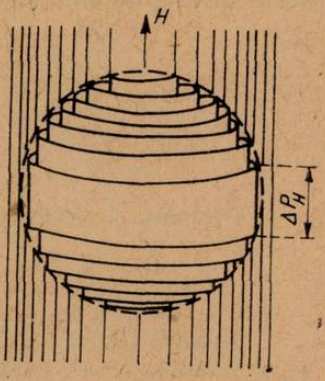


Fig. 5

Deci, în spațiul impulsurilor se pot realiza doar acele stări cărora le corespund traiectorii aflate pe cilindrii coaxiali a căror bază are suprafața dată de relația (13). Deoarece $\varepsilon \leqslant \varepsilon_F$ va trebui, natural, să considerăm doar acele porțiuni din acești cilindri cuprinse în interiorul sferelor Fermi (fig. 5).

Nivelele energetice ale electronilor liberi în cîmp magnetic se numesc nivele Landau, iar suprafețele cilindrice ce satisfac condiția de cuantificare (13) suprafețe Landau (după numele fizicianului sovietic, premiat cu premiul Nobel, care a atras pentru prima oară atenția asupra lor).

Numărul stărilor electronilor aflați pe o suprafață Landau este, evident, cu atît mai mare cu cît e mai mare suprafața laterală S_1 a cilindrului considerat. Un calcul elementar indică pentru S_1 expresia :

$$S_1 = 2\pi p_\perp \cdot 2\sqrt{p_F^2 - p_\perp^2}$$

unde p_F este impulsul corespunzător energiei Fermi ε_F.

Deoarece pentru suprafețele Landau apropiate de suprafața Fermi:

$$\frac{dS_1}{dp_\perp} < 0$$

concludem că numărul stărilor electronilor de pe suprafețele Landau aflate în vecinătatea suprafeței Fermi este cu atît mai mic cu cît aceste suprafețe sînt mai apropiate de suprafața Fermi.

Observăm de asemenea, că o dată cu creșterea intensității cîmpului, razele $p_\perp$ ale suprafețelor Landau și distanțele $\Delta p_\perp$ dintre aceste suprafețe cresc direct proporțional cu rădăcina pătrată a intensității cîmpului magnetic. Numărul total de suprafețe Landau din interiorul sferei Fermi (număr care, în general, are valori foarte mari) va descrește astfel cu creșterea intensității cîmpului, și anume va scădea cu cîte o unitate ori de cîte ori o suprafață Landau atinge suprafața Fermi.

Pe lîngă aceasta, cu cît raza suprafeței Landau se apropie mai mult de raza p_F a suprafeței Fermi cu atît mai mult scade suprafața laterală S_1 și deci cu atît mai mult va scădea numărul de stări de pe această suprafață. Are loc, deci, o redistribuire a electronilor între nivelele Landau, electronii trecînd succesiv pe nivelele Landau imediat inferioare.

În concluzie, în urma creșterii cîmpului magnetic, suprafețele Landau ies succesiv din sfera Fermi. Electronii se redistribuie în permanență astfel încît să rămînă în interiorul sferei Fermi trecînd pe suprafețele Landau interioare. O consecință a acestor redistribuiri periodice ale electronilor este pulsația periodică a energiei totale a electronilor de conducție (energia totală a sistemului de electroni liberi este o funcție periodică de intensitatea cîmpului magnetic H). Perioada fenomenului este egală cu diferența valorilor cîmpului magnetic la momentele de timp succesive, cînd suprafețele Landau cu numerele cuantice n și $n-1$ (de exemplu) părăsesc sfera Fermi. Ținînd cont de faptul că în momentul atingerii suprafeței Fermi suprafața Landau degenerează în cercul mare al sferei Fermi perpendicular pe $\vec{H}$, putem scrie:

$$\frac{1}{H_n} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{2\pi e\hbar}{cS_{max}} \tag{15}$$

$$\frac{1}{H_{n-1}} = \left(n - \frac{1}{2}\right)\frac{2\pi e\hbar}{cS_{max}} \tag{15'}$$

Perioada fenomenului va fi deci dată de relația:

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2\pi e\hbar}{cS_{max}} \tag{16}$$

Relația (16) a fost obținută plecînd de la sistemul de electroni liberi. Valabilitatea ei se păstrează însă și pentru electronii aflați în cîmpul periodic al rețelei cristaline. Prezintă interes, de asemenea, faptul că pulsațiile energiei totale ale sistemului de electroni în solide au drept rezultat pulsații ale magnetizației sistemului de electroni, deci, implicit pulsații ale susceptibilității lor magnetice (susceptibilitatea magnetică poate fi definită ca raportul dintre magnetizație și cîmp $\varkappa = \frac{\mathfrak{M}}{H}$).

Variaţiile periodice ale susceptibilităţii în cîmpul magnetic pot fi măsurate experimental. Reprezentînd grafic susceptibilitatea funcţie de $\frac{1}{H}$ se determină uşor perioada de oscilaţie (16) şi de aici secţiunea maximă a suprafeţei Fermi, S_{max}. În figura 6 este reprezentată grafic o astfel de dependenţă periodică. Metalul folosit este Au.

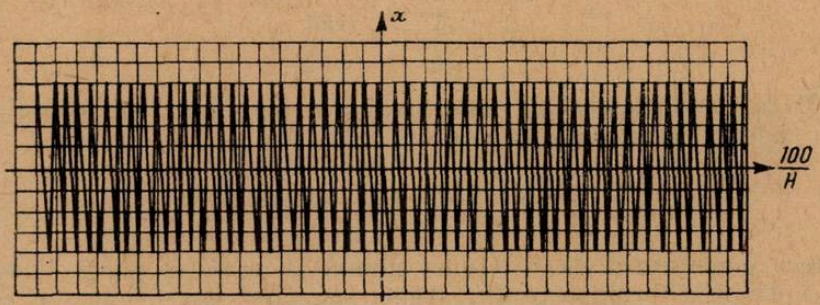


Fig. 6.

Variind înclinarea monocristalului faţă de cîmpul magnetic exterior putem determina aria diferitelor secţiuni ale suprafeţei Fermi şi deci putem reconstitui întreaga suprafaţă. Efectul descris a fost descoperit de fizicienii olandezi de Haas şi van Alphen. Importanţa sa deosebită constă în faptul că el reprezintă, pînă astăzi, metoda cea mai precisă de studiu experimental a uneia din caracteristicile fundamentale ale metalelor : suprafaţa Fermi.

BIBLIOGRAFIE

1. *D. Balla* şi *R. V. Deutsch* — „Fizica temperaturilor joase" (sub tipar la editura Academiei).
2. *Ch. Kittel* — „Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons. New-York, 1966.

SATURAŢIA SPECTRELOR DE REZONANŢĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ LA SUBSTANŢELE SOLIDE

M. CATRINESCU, S. LEVAI şi *ŞT. LEVAI*, Fac. de Fizică Bucureşti

Amplitudinea semnalelor generatorului de R.F. de mică putere (autodină), folosit la înregistrarea semnalelor de R.M.N, în cazul corpurilor solide, este proporţională cu rezistenţa de sarcină a acestuia.

Eşantionul, care conţine spinii nucleari de studiat, introdus în bobina circuitului oscilant al generatorului, va absorbi la rezonanţă energia cîmpului electromagnetic de R.F., şi poate fi considerat ca o sarcină suplimentară. Cu ajutorul unui asemenea generator vom înregistra semnalele de absorbţie R.M.N., descrise de partea imaginară a susceptibilităţii complexe :

$$\chi = \chi' + i\chi''$$

Considerăm că circuitul oscilant al generatorului de mică putere, în bobina căruia se află eşantionul de studiat, are parametrii L_0, C_0 (valorile la rezonanţă ale inductanţei şi capacităţii) şi factorul de calitate Q.

Inductanța L, a bobinei este proporțională cu permitivitatea magnetică nucleară, care la rîndul său depinde de susceptibilitatea nucleară, adică :

$$L = L_0 (1 + 4\pi\chi) \tag{1}$$

Conductibilitatea circuitului oscilant la frecvența de rezonanță sau în apropierea acesteia, este dată de :

$$Y = \frac{1}{R_0} + i \frac{4\pi\chi}{\omega L_0} \tag{2}$$

Dacă circuitul oscilant este străbătut de un curent constant I_0 atunci căderea de tensiune la capetele lui va fi :

$$V^* = \frac{I}{Y} = V_0 (1 - i 4\pi Q\chi) \tag{3}$$

Deoarece generatorul va reacționa numai la variația părții imaginare a susceptibilității complexe χ'', atunci semnalul dat de acesta va fi :

$$V = V_0 \cdot 4\pi Q\chi'' \tag{4}$$

Deci, pentru studiul formei semnalelor de R.M.N., este necesară cunoașterea dependenței susceptibilității χ'' de frecvența cîmpului de radiofrecvență — $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$. Această dependență este dată nu numai de structura intimă a substanței de studiat, ci și de amplitudinea cîmpului de R.F., H_1.

În cazul corpurilor solide se pune în mod deosebit problema dependenței lui χ'' de amplitudinea cîmpului de R.F. H_1, deoarece interacțiunea puternică ce există între spinii învecinați, poate duce nu numai la micșorarea amplitudinii semnalului R.M.N., ci și la deformarea formei liniei, chiar și pentru amplitudini destul de mici ale cîmpului de R.F. (se ajunge la saturație). Pentru simplificarea descrierii vom considera numai spinii $I = \frac{1}{2}$ și vom împărți substanța de studiat în două sisteme ; 1 — sistemul de spin sau dinamic care cuprinde toți spinii $I = \frac{1}{2}$ de același fel și 2 — rezervorul termic sau „rețeaua", care cuprinde totalitatea celorlalte particule, atomi, molecule, ce alcătuiesc eșantionul (sistemul disipativ). Deoarece în eșantionul macroscopic, sînt multe nuclee, va fi util să introducem notațiile N_+ și N_-, reprezentînd numărul de spini de pe nivelul energetic inferior $\left(\text{spinii îndreptați în sensul cîmpului magnetic } H_0, \text{ nr. cuantic } m = \frac{1}{2}\right)$ și numărul de spini de pe nivelul energetic superior $\left(\text{spinii îndreptați contra sensului cîmpului } H_0, m = -\frac{1}{2}\right)$. Sub acțiunea cîmpului de R.F., populațiile celor două nivele N_+ și N_-, se vor schimba, datorită tranzițiilor ce au loc în procesul de absorbție a energiei cîmpului de R.F. Se înțelege, că numărul total al spinilor, $N = N_+ + N_-$ va rămîne constant.

Vom nota cu $W_{(+)\to(-)}$, probabilitatea de tranziție în unitatea de timp, a spinului de pe nivelul cu $m = \frac{1}{2}$ pe cel cu $m = -\frac{1}{2}$; iar cu $W_{(-)\to(+)}$, probabilitatea tranziției inverse.
Variația populației N_+, în timp, este dată de ecuația ;

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W_{(-)\to(+)} - N_+ W_{(+)\to(-)} \tag{5}$$

Dar conform mecanicii cuantice, probabilitățile de tranziție, $W_{(+)\to(-)} = W_{(-)\to(+)} = W$, deci ecuația (5) devine :

$$\frac{dN_+}{dt} = W(N_- - N_+) \tag{6}$$

Notînd cu $n = N_+ - N_-$, diferența populațiilor celor două nivele, ecuația (6) devine :

$$\frac{dn}{dt} = -2nW \tag{7}$$

Soluția ec. (7), este :

$$n = n_0 e^{-2Wt} \tag{8}$$

Din (8) se vede că dacă la $t = 0$, $n = n_0$, după un timp această diferență de populație va dispare, și prin aceasta va dispare și posibilitatea ca sistemul de spini să absoarbă energia cîmpului de R.F.
Descrierea făcută mai sus, este valabilă în cazul cînd între sistemul de spini și rezervorul termic, nu există contact termic. În realitate însă acest contact termic există, deci apare posibilitatea de cedare a energiei înmagazinate de sistemul de spini, rețelei.
Vom nota cu $W_\uparrow$ — probabilitatea de tranziție în unitatea de timp, din starea (+) în starea (—), datorită interacțiunii dintre sistemul de spini și rețea și cu $W_\downarrow$ probabilitatea tranziției inverse. În absența cîmpului de R.F., avem :

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W_\downarrow - N_+ W_\uparrow \tag{9}$$

soluția staționară fiind :

$$\frac{N_-^0}{N_+^0} = \frac{W_\uparrow}{W_\downarrow} \tag{9'}$$

Dar distribuția populațiilor, în cazul echilibrului termic, este dată de distribuția Boltzman, adică :

$$\frac{N_-^0}{N_+^0} = e^{-\gamma h \frac{H_0}{KT}} \qquad -\frac{1}{2} \text{ ——— } N_- \qquad +\frac{1}{2} \text{ ——— } N_+ \tag{10}$$

unde γ este factorul giromagnetic.
Ecuaţia (9′) va deveni :

$$\frac{W_{\downarrow}}{W_{\uparrow}} = e^{\gamma\hbar\frac{H_0}{KT}};$$

deci în acest caz, cele două probabilităţi nu mai sînt egale.
Revenind la notaţiile $N = N_+ + N_-$ şi $n = N_+ - N_-$, ecuaţia (9) devine:

$$\frac{dn}{dt} = N(W_{\downarrow} - W_{\uparrow}) - n(W_{\downarrow} + W_{\uparrow}) \tag{11}$$

Relaţia (11) se mai poate scrie sub forma :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \tag{12}$$

unde :

$$\frac{1}{T_1} = W_{\uparrow} + W_{\downarrow},$$

iar, T_1 se numeşte timpul de relaxare spin-reţea.
Soluţia ecuaţiei (12) este :

$$n = n_0 + Ae^{-\frac{t}{T}}.$$

Deci prin T_1, se înţelege, timpul după care sistemul ajunge la o nouă stare de echilibru.
Considerînd cele două procese date de ec. (7) şi (12), care descriu variaţia populaţiilor datorită tranziţiilor între cele două nivele, în urma procesului de absorbţie a energiei cîmpului de R.F. şi a procesului de relaxare spin reţea, vom scrie variaţia diferenţei sub forma :

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn + \frac{n_0 - n}{T_1} \tag{13}$$

Deşi valabilitatea descrierii cu ajutorul probabilităţii de tranziţie în unitatea de timp, în cazul corpurilor solide, nu este demonstrată, vom considera că o asemenea descriere este valabilă.
Probabilitatea W este dată de relaţia :

$$W = \gamma^2 H_1^2 \frac{\pi^2}{2} g(\Delta) \tag{14}$$

unde — H_1 este amplitudinea cîmpului de R.F.
— $g(\Delta)$ este funcţia de formă normată : $\int g(\Delta)\, d\omega = 1$,

$$\Delta = \omega - \omega_0$$

Astfel ecuaţia (13) devine :

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\gamma^2 H_1^2 \frac{\pi}{2} g(\Delta)\, n(t) + \frac{n_0 - n(t)}{T_1} \tag{15}$$

Relaţia (15) reprezintă ecuaţia de bază a teoriei rezonanţei magnetice pentru corpurile solide, teorie elaborată de Bloembergen, Purcel şi Pound (B.P.P.).
Din ecuaţia (15) putem găsi valoarea susceptibilităţii $\chi''(\omega)$. Deoarece magnetizarea macroscopică M este proporţională cu n, în cazul staţionar $\left(\frac{dn(t)}{dt} = 0\right)$ ec. (15) devine :

$$\frac{M_0 - M_z}{M_0} = \frac{\gamma^2 H_1^2 \pi g(\Delta) T_1}{1 + \gamma^2 H_1^2 \pi g(\Delta) T_1}$$

Se ştie că expresia energiei absorbite în unitatea de timp este $2\omega\chi'' H_1^2$ şi deci bilanţul energetic, va fi :

$$2\omega\chi'' H_1^2 = H_0 \frac{M_z - M_0}{T_1} \tag{16}$$

deci :

$$\chi'' = \frac{\pi}{2} \frac{\chi_0 \omega_0 g(\Delta)}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 \pi g(\Delta)} \tag{17}$$

Cînd $\gamma^2 H_1^2 T_1 \pi g(\Delta) \ll 1$, expresia (17), devine :

$$\chi'' = \frac{\pi}{2} \chi_0 \omega_0 g(\Delta)$$

deci semnalul înregistrat va fi direct proporţional cu funcţia de formă.
Cînd $\gamma^2 H_1^2 T_1 \pi g(\Delta) \gg 1$, expresia lui χ'' devine:

$$\chi''(\omega) \to \frac{\chi_0 \omega_0}{2\gamma^2 H_1^2 T_1}$$

deci tinde spre o valoare asimptotică, din care dispare orice caracteristică a formei funcţiei $g(\Delta)$.
Semnalul înregistrat, în acest caz staţionar (17) va fi :

$$v = v_0 4\pi Q \frac{\pi}{2} \frac{\chi_0 \omega_0 g(\Delta)}{1 + \gamma^2 H_1^2 \pi g(\Delta) T_1} = K \frac{g(\Delta)}{1 + a g(\Delta)} \tag{18}$$

unde am notat : $K = 2\pi^2 \gamma_0 Q \chi_0 \omega_0$ şi $a = \pi\gamma^2 H_1^2 T_1$
Semi lărgimea liniei, considerată la jumătatea înălţimii semnalului v_{max} va fi dată, în cazul cînd funcţia de formă este gausiană, de :

$$x_{1/2} = \sqrt{2 \ln (2 + \gamma^2 H_1^2 \pi T_1 g(0))} \tag{19}$$

unde : $x = \frac{\Delta}{\beta}$

Vom defini şi semiînălţimea semnalului de R.M.N., luată între punctele de inflexiune ale curbei ; adică : x_i pentru $\frac{d^2\chi''}{dx^2} = 0$, care în cazul relaţiei (18) ne dă :

$$H_1^2 = \frac{\beta}{\gamma^2 T_1^2} \sqrt{\frac{2}{\pi} \frac{x_i^2 - 1}{x_i^2 + 1}} \cdot e^{\frac{x_i^2}{2}} \tag{19'}$$

Graficele acestor două relații sînt reprezentate în fig. (1) curbele (a) și (b).

Se observă că semilărgimile $x_{1/2}$ și x_i, cresc în mod nedefinit cu creșterea cîmpului H_1. O asemenea comportare a semilărgimii liniei este total contrazisă de experiență.

Experiența arată, că formula (19), descrie bine creșterea semilărgimii liniei cu creșterea lui H_1, pentru valori mici ale acestuia (saturație slabă). Pe măsură ce H_1 crește, experiența arată că lărgimea liniei crește

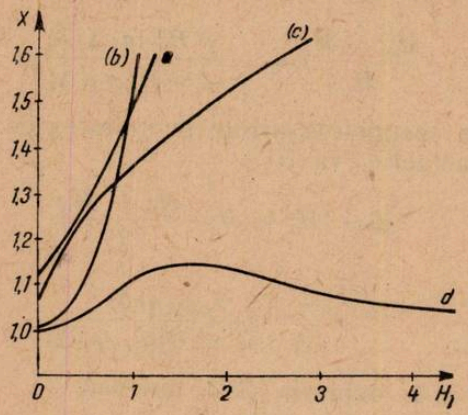


Fig. 1

pînă la o anumită valoare, după care se îngustează luînd o formă lorentziană. Comportarea sistemului de spini iradiat cu un cîmp de R.F. puternic $H_1 \gg H_{loc}$ (H_{loc} — cîmpul local) a fost descrisă de Redfield. El folosește o distribuție canonică în sistemul de axe de coordonate care se rotește în jurul direcției cîmpului magnetic H_0, cu frecvența ω și presupune existența temperaturii de spin în acest sistem. Redfield obține pentru χ'', următoarea relație :

$$\chi'' = \frac{\gamma^2 [H_1^2 + 2H_{loc}^2] M_0 H_0}{2 [\Delta^2 + \gamma^2 (H_1^2 + 2H_{loc}^2) T_1 H_1^2 \omega]} \tag{20}$$

Deci semnalul de R.M.N. este descris de o funcție Lorentziană cu semilărgimea :

$$\Delta_{1/2} = \gamma \sqrt{H_1^2 + 2H_{loc}^2} \tag{21}$$

Este de remarcat că pentru rezonanță, $\Delta = 0$, valoarea lui χ'' corespunde cu valoarea asimptotică obținută din teoria lui Bloch, adică :

$$\chi''_1 = \frac{M_0}{2 \gamma T_1 H_1^2}$$

Acest lucru întărește valabilitatea folosirii teoriei lui Bloch și la solide, în cazul saturației puternice. Teoria lui Redfield este valabilă numai în cazurile cînd relaxația spin-rețea, poate fi considerată ca o mică perturbație a mișcării spinilor în sistemul de coordonate rotatorii, adică în domeniul unde H_1 este mult mai mare decît valoarea pentru care începe saturația semnalului de absorbție. O teorie mai completă care cuprinde domeniul de saturație mijlocie a fost elaborată de Provotorov B.N.

Ideea de bază a acestei teorii constă în împărţirea sistemului de spini în două subsisteme, şi anume interacţiunea Zeeman şi cea dipolară (două sisteme care nu interacţionează între ele, sau cel puţin există o cvasi-interacţie), şi se presupune că fiecare din aceste subsisteme este în contact termic cu reţeaua, iar timpul de relaxare spin-reţea pentru cele două subsisteme este diferit, respectiv T_1 şi T_D.
Folosindu-se de descrierea sistemului cu ajutorul matricii de densitate, Provotorov, a obţinut ecuaţia de bază a R.M.N. pentru solide, din care rezultă următoarea valoare pentru χ'' :

$$\chi'' = \frac{\pi}{2} \frac{\chi_0 \omega_0 g(x)}{1 + ag(x)\,[1 + bx^2]} \tag{22}$$

unde :

$$a = \gamma^2 H_1^2 \pi T_1 \qquad b = \frac{h^2 T_D}{\overline{H_0^2} T_1}$$

T_D — timpul de relaxare spin-reţea al interacţiunii dipolare.
T_1 — timpul de relaxare spin-reţea al interacţiunii Zeeman.
$\overline{H_0^2}$ — momentul secund al liniei nesaturate.
Se observă că pentru rezonanţă : $\Delta = 0$

$$\chi'' = \frac{\pi}{2} \frac{\chi_0 \omega_0 g(0)}{1 + a\,g(0)},$$

adică exact relaţia (17) dată de teoria B.P.P.
Pentru $ag(\Delta) \gg 1$, relaţia (22) devine :

$$\chi'' = \frac{\pi}{2} \frac{\chi_0 \omega_0}{a} \cdot \frac{1}{1 + bx^2}$$

adică linia va avea formă lorentziană ca în cazul teoriei lui Redfield.
Semilărgimea liniei în cazul teoriei lui Provotorov poate fi obţinută prin reprezentarea funcţiei în cazul cînd:

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\beta}} e^{-\frac{x^2}{2\beta^2}}$$

$$H_1^2 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\beta}{\gamma T_1} \frac{e^{x_{1/2}^2} - 2}{1 - b x_{1/2}^2}$$

unde : $x_{1/2} = \dfrac{\Delta_{1/2}}{\beta}$.
Această funcţie este reprezentată în fig. (1) curba (c) pentru valoarea

$$b = \frac{1}{3}$$

Semilărgimea x_i a funcţiei (22) va fi dată de relaţia :

$$H_1^2 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{\beta}{\gamma T_1} \times$$

$$\times e^{\frac{x^2}{2}} \frac{bx^4 + (1-7b)x^2 + 2b + 1 \pm \sqrt{[bx^4 + (1-7b)x^2 + 2b + 1]^2 - 8b\,(3bx^2 - 1)(x^2 - 1)}}{4b\,[3bx^2 - 1]}$$

curba d (fig. 1.)

Din graficul acestei funcții se observă că după o anumită valoare a lui H, lărgimea x_i începe să scadă, tinzînd către o valoare asimptotică, care depinde de coeficientul b. Prin compararea celor două curbe, respectiv $x_{1/2}$ și x_i, putem trage concluzii asupra deformării formei semnalului de R.M.N. Din simpla comparare observăm că la începutul saturației, atît lărgimea luată între punctele de inflexiune cît și cea la semiînălțimea semnalului cresc. După o anumită valoare a lui H_1, x_i scade, în timp ce $x_{1/2}$ crește, deci curba se îngustează spre vîrf și se lărgește spre bază. Tocmai acestea sînt etapele de transformare a formei liniei, descrisă de funcția gauss, pentru H_1 foarte mic și extrema superioară a saturației, cînd forma semnalului va fi descrisă de o funcție Lorentz : $f(x) = \frac{1}{1 + bx^2}$.

Prin studiul experimental al saturației semnalelor de R.M.N., respectiv a formei liniei și a semilărgimii acesteia, noi putem deduce domeniul de saturație în care ne aflăm și în conformitate cu acesta, să folosim pentru descriere teoria respectivă. Numai în felul acesta vom putea folosi corect studiul saturației R.M.N. în cazul solidelor, pentru determinarea timpului de relaxare spin-rețea, prin metoda saturării progresive, trecere adiabatică etc.

APLICAȚIILE LASERULUI ÎN LABORATOARELE DE ÎNVĂȚĂMÎNT

Asist., V. *FOCHIANU*, Institutul Politehnic București

1. Descoperirea laserului a stimulat interesul pentru optică. Recent s-au căutat soluții pentru a utiliza laserul ca sursă de lumină în locul surselor clasice și a reconsidera majoritatea experiențelor de optică clasică, care se pot realiza acum într-o formă calitativ superioară. Sursele de lumină laser se deosebesc de sursele clasice prin faptul că produc un fascicul de lumină paralelă și monocromatică de o intensitate mult mai mare în raport cu sursele clasice, datorită gradului lor înalt de coerență. Astfel intensitatea fasciculului de lumină a unui laser cu gaz de tipul He—Ne este cu 4—5 ordine de mărime superioară intensității luminoase a unei singure linii dintr-o lampă cu Hg și cu 8—10 ordine de mărime superioară intensității luminoase monocromatice a unei lămpi cu tungsten, considerate ca cele mai intense surse clasice utilizate pentru experimentări. Majoritatea experiențelor de optică fizică necesită surse clasice necoerente foarte bine colimate (de exemplu experiențele de interferență și de difracție printr-o diafragmă), echivalente surselor de lumină punctuale. Aceasta conduce la faptul că intensitatea luminii monocromatice disponibile pentru efectuarea experienței este foarte slabă, avînd ca urmare figuri de interferență și de difracție dificil observabile chiar cu ajutorul lunetei de observație sau al microscopului, și numai de către o singură persoană. Datorită introducerii laserilor în tehnica experiențelor de laborator, figurile de interferență și difracție pot fi proiectate clar pe ecrane de dimensiuni mari și urmărite simultan de către o clasă de elevi sau o grupă de studenți. Utilizarea laserilor în cadrul laboratoarelor de învățămînt rămîne însă limitată din cauza prețului de cost relativ ridicat, care se datorește faptului

că deşi există un număr mare de laboratoare specializate în construcţia de laseri, încă nu s-a ajuns la elaborarea unei tehnologii de fabricare în serie a acestora. Pentru scopurile didactice se utilizează aproape exclusiv laserii gazoşi, care au o emisie continuă şi sînt mai uşor de realizat, deci au şi un preţ mai redus. Dintre aceştia laserul cu He—Ne este cel mai utilizat datorită luminii sale vizibile (lumină roşie cu $\lambda = 6328$ Å), cu o emisie continuă, stabilă, şi o bună monocromaticitate (fig. 1).

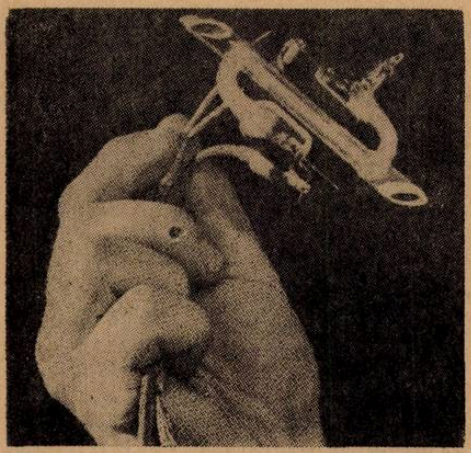


Fig. 1 Laserul gazos cu He—Ne

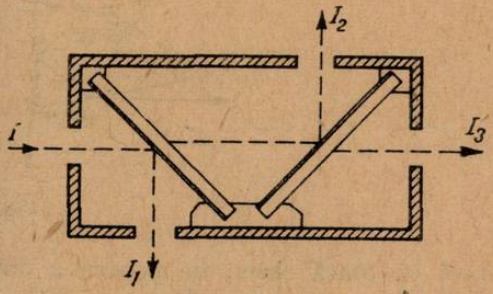


Fig. 2

Datorită preţului de cost încă relativ ridicat s-au studiat posibilităţile de a se obţine de la un singur laser mai multe fascicule de lumină, pentru a se putea realiza simultan un număr mai mare de experienţe diferite (1). În montajul descris în fig. 2 s-au utilizat două oglinzi semiargintate montate într-o cutie închisă, la unghiuri de 45°. Asemenea oglinzi se obţin relativ uşor în laboratoarele care posedă instalaţii de vaporizare a metalelor în vid şi au un preţ de cost scăzut. În plus, puterea luminii laser absorbită în lamă este practic nulă. Lumina laser trebuie să cadă pe suprafaţa argintată a lamei, în care caz lama reflectă 1/3 din intensitatea incidentă şi transmite 2/3 din intensitatea acesteia. În consecinţă intensităţile razelor emergente I_1, I_2, I_3 vor fi în raportul 3 : 2 : 4, respectiv 33%, 22% şi 44% din intensitatea I, a fasciculului laser incident. Reflexiile multiple ale razei laser în interiorul lamei cu feţe planparalele a oglinzii semiargintate, conduc la faptul că raza emergentă este acompaniată de alte raze secundare de care se poate însă scăpa uşor prin reducerea corespunzătoare a diametrului orificiului de ieşire. Utilizînd în serie două montaje de acest tip, identice, se obţin cinci fascicule emergente avînd intensităţile în raportul 27 : 18 : 12 : 8 : 6, una faţă de alta. Componenta cea mai intensă dintre aceste raze emergente are 33% din intensitatea razei incidente şi cea mai slabă 10% din intensitatea acesteia. Cu un laser de tipul He—Ne cu o putere de ieşire de 1 mW, s-au obţinut cinci fascicule laser suficient de intense pentru a se monta simultan cinci experienţe.

Datorită faptului că raza laser are o bună monocromaticitate se pot obţine fascicule laser emergente, multiple, de intensităţi egale şi cu ajutorul prismelor (vezi fig. 3).

Pentru fiecare fascicul laser emergent, va fi prevăzut un banc optic, lentile şi oglinzi plane şi sferice, un mic ecran şi diferite diafragme. Cu puţină imaginaţie se pot reconstrui toate experienţele de optică clasică. Deci cu 2 laseri se pot obţine 10 fascicule distincte la care se pot monta tot atîtea experienţe de optică, la care pot lucra 30 de elevi sau studenţi. În concluzie un laser din dotarea unui laborator modern poate fi utilizat fie cu toată intensitatea fasciculului său pentru o experienţă demonstra-

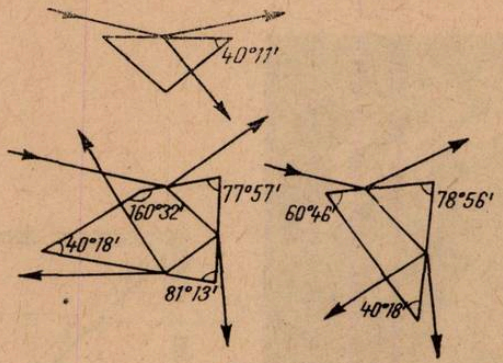


Fig. 3.

tivă cu toată clasa, fie pentru a obţine un anumit număr de fascicule distincte pentru a realiza tot atîtea experienţe simultane de laborator. Acest fapt justifică din punct de vedere financiar dotarea laboratoarelor de fizică cu surse laser.

2. *Experienţele de optică geometrică* pot fi realizate cu ajutorul surselor laser. Avantajul constă în faptul că experienţele sînt mai clare datorită intensităţii mari a fasciculului de lumină paralelă.

2.1. Se pot uşor reconstitui experienţele de propagare rectilinie a fasciculului de lumină, legile reflexiei, refracţiei şi ale reflexiei totale. Experienţele pot fi realizate cu ajutorul discului lui Hartl, numai sursa utilizată este un laser cu emisie continuă. Experienţele se pot realiza demonstrativ într-o sală semiluminată.

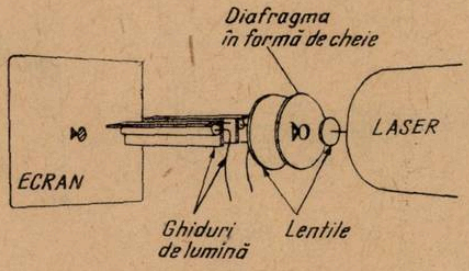
2.2. Se pot determina în mod direct focarele principale şi secundare ale lentilelor şi oglinzilor sferice şi deci şi planele lor focale. Utilizînd un laser de putere (de exemplu un laser cu CO_2 care are o emisie situată în I.R.) şi dacă în focarul oglinzii sferice se pune o lamă de ras obişnuită, se poate obţine străpungerea acestei lame prin concentrarea energiei electromagnetice. Experienţa prezintă nu numai interes demonstrativ, căci plasînd în focar un calorimetru şi măsurînd cu grije căldura transmisă de raza laser într-un anumit interval de timp, se poate determina puterea de ieşire a laserului.

2.3. Se poate verifica şi acţiunea de focalizare a lentilelor cu gaz şi în consecinţă principiul lor de funcţionare.

Principiul de funcţionare al lentilelor cu gaz se bazează pe crearea unui gradient de temperatură şi în consecinţă a unui gradient al indicilor de refracţie al unui gaz, realizîndu-se astfel un sistem convergent pentru lumină. Se ştie că indicele de refracţie al unui gaz variază invers proporţional cu temperatura, la o presiune constantă. Într-un tub încălzit indi-

cele de refracție este mai mic în apropierea pereților și mai mare spre centru, acționînd ca o lentilă convergentă care focalizează un fascicul de lumină. În caz contrar sistemul acționează ca o lentilă divergentă.

Se realizează un tub cilindric metalic, încălzit cu ajutorul unei bobine exterioare. Se produce un gradient de temperatură, și deci un gradient al indicilor de refracție în interiorul cilindrului.



Fig, 4

Cu ajutorul unui ecran de sticlă mată se măsoară diametrul fasciculului înainte și după ce a străbătut tubul cilindric, și printr-o reglare corespunzătoare a curentului de încălzire (deci a gradientului indicilor de refracție), se pot obține rezultate măsurabile.

O demonstrație experimentală în acest sens s-a făcut cu ajutorul dispozitivului experimental schițat în fig. 4. Lumina laser trece printr-o diafragmă în formă de cheie și apoi prin 2 ghiduri de lumină metalice,

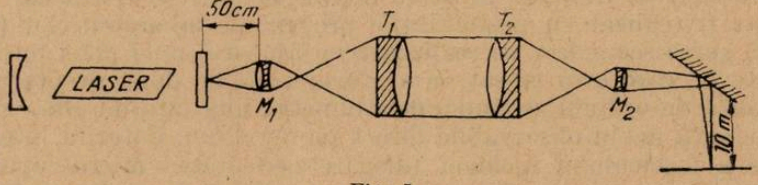


Fig. 5

încălzite electric la 140°C, de 1 m lungime și 3 cm lățime fiecare, care joacă rolul lentilei cu gaz. Pe ecran se obțin diverse figuri ale diafragmei în funcție de variația gradientului de temperatură în timp, pe măsură ce se încălzesc ghidurile. Figura finală, care se obține după aproximativ 3 minute și corespunde stării staționare, reprezintă o inversare a imaginii după trecerea luminii prin ghid (6).

Se poate realiza un set de experiențe de aberații cu ajutorul dispozitivului experimental din fig. 5. M_1 și M_2 sînt obiective microscopice de bună calitate cu distanțe focale mici ($f = 8{,}16$ sau 32 mm) și T_1, T_2 sînt obiective telescopice ($f = 360$ mm). Între T_1 și T_2 se plasează o diafragmă circulară care dă naștere figurilor de difracție (4).

2.7. Dacă se rotește unul din obiectivele telescopice T_1 sau T_2 se observă în cadrul figurilor de difracție apariția aberațiilor de sfericitate. Dacă se rotesc independent cele două obiective T_1 și T_2 aberațiile cresc în intensitate, dovedind că fenomenul este aditiv.

2.8. Dacă ambele obiective telescopice T_1 și T_2 sînt rotite împreună, ca să facă același unghi de înclinare față de axă, apare pe ecran o imagine lineară, care poate fi făcută cu ajutorul lui M_2 orizontală sau verticală. Aceasta este un exemplu de aberație de astigmatism

2.9. Se poate realiza și un set de experiențe pentru determinarea caracteristicilor laserului propriu zis : 1) măsurarea diametrului fasciculului luminos în funcție de distanță, 2) determinarea energiei fasciculului

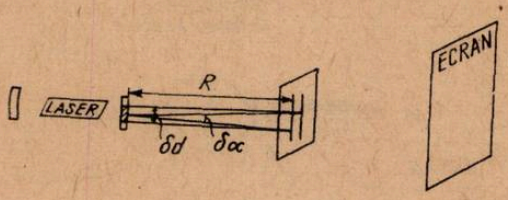


Fig. 6

luminos la ieșire prin măsurarea cantității de căldură produse într-un interval de timp în interiorul unui calorimetru, 3) determinarea lungimii de undă λ a radiației cu ajutorul interferometrelor sau a rețelelor de difracție.

3. *Experiențele de optică fizică* pot fi și ele reconstituite cu ajutorul surselor de lumină laser, folosindu-se și aici calitățile acestora : lumină intensă, monocromatică, cu un înalt grad de coerență.

3.1. Experiențele de interferență sînt utilizate în special în laboratoarele didactice pentru determinarea lungimii de undă λ a unei radiații monocromatice.

3.1.1. Se poate măsura experimental lungimea de undă a luminii roșii a laserului cu He—Ne, utilizînd montajul interferențial a lui Young, care poate fi realizat cu posibilitățile proprii ale laboratoarelor (fig. 6). Cele două surse secundare se realizează cu ajutorul unei plăci fotografice developate pe care s-au trasat cu ajutorul unui ac două drepte paralele la o distanță de ordinul zecimilor de milimetru una față de alta. Franjele de interferență devin observabile direct pe un ecran, datorită intensității suficiente a fasciculului incident (dispare necesitatea microscopului sau lunetei de observație). Dacă se lucrează cu radiații laser situate în domeniul I.R. al spectrului (ex. laser cu CO_2), în locul ecranului se utilizează filme sensibile pentru radiațiile I.R. Cu ajutorul acestei experiențe se pot introduce noțiunile de coerență spațială și suprafață de coerență. Coerența spațială reprezintă condiția de apariție a fenomenului de interferență pentru cele două raze de lumină laser provenite de la cele două surse secundare S_1 și S_2, apariție condiționată de relația : $\delta\alpha \cdot \delta d \leqslant \lambda$ unde δd este diametrul orificiului de ieșire a razei laser practicat în oglinda cavității și λ lungimea de undă a radiației.

Suprafața de coerență δS determină aria în interiorul căreia trebuie să se găsească cele 2 surse secundare S_1 și S_2 pentru ca franjele de interferență să apară în centrul ecranului. Această suprafață este determinată de condiția $\delta S \sim (R \cdot \delta\alpha)^2$. Dacă considerăm diferența de drum l dintre cele două raze care ajung într-un punct oarecare al ecranului, se poate introduce noțiunea de lungime de coerență l_c, ca cea mai mare diferență de drum care permite vizibilitatea franjelor produse prin interferența celor două raze. Se arată că lungimea de coerență este dată de

relația $l_c = \frac{\lambda^2}{\delta\lambda}$, unde $\delta\lambda$ este lărgimea liniei spectrale a radiației (orice radiație chiar și radiația laser, are o anumită lărgime care se explică în ultimă instanță prin relația de incertitudine Heisenberg aplicată energiei nivelelor de tranziție). Lărgimea liniei $\delta\lambda$ pentru un anumit tip de laser este cunoscută și dată de tabele (de exemplu pentru laserul cu He—Ne $\delta\lambda = 3 \cdot 10^{-5}$ Å). Se poate astfel introduce și noțiunea de volum de coerență δV, egal cu volumul unui cilindru drept avînd baza egală cu suprafața de coerență, și înălțimea egală cu lungimea de coerență, $\delta V = \delta S \cdot l_c \sim$ $\sim R^2\lambda^2\frac{\delta\alpha^2}{\delta\lambda}$.

3.1.2. Experiențele de interferență sînt strîns legate de noțiunea de coerență. Se poate realiza o experiență care demonstrează faptul că lumina laser are un înalt grad de coerență. Se știe că două raze de lumină diferite, emise în două direcții oarecare de către o sursă de lumină clasică nu sînt coerente și deci nu pot da naștere unui fenomen de interferență. Acest fenomen se poate însă realiza cu două raze diferite ale aceluiași laser emise în sensuri opuse. Apariția unui număr de franje circulare devine clar observabilă, într-un laborator semiobscur. Trebuie realizată o aliniere corectă a razelor prin rotația oglinzilor reflectătoare în jurul axelor lor orizontale și verticale. Suprafețele optice trebuiesc menținute curate, particulele de praf putînd da naștere la fenomene de difracție. Vibrațiile mecanice nu constituie însă o problemă pentru acest tip de experiență.

3.1.3. Determinarea experimentală a lungimii de undă λ se poate realiza și cu ajutorul celorlalte metode interferometrice cunoscute: inelele lui Newton, biprisma sau oglinzile lui Fresnel, lentilele lui Billet, etc.

Avantajele metodelor interferometrice au făcut să crească numărul de aplicații și implicit interesul pentru aceste metode de măsurare. Totuși în realizarea lor rămîn de întîmpinat anumite dificultăți determinate de faptul că manipularea lor rămîne încă complicată, în ciuda simplificărilor mecanice aduse, și deci experimentatorul trebuie să aibă suficientă experiență în reglarea și manipularea interferometrelor. Interferometrele cu două raze sînt instrumente pentru măsurători precise.

Interferometrele care utilizează surse de lumină laser pot fi împărțite în 2 tipuri: 1. de tipul interferometrului Mach Zehnder și 2. de tipul interferometrului Michelson.

Aceste tipuri de interferometre sînt interferometre cu două raze și sînt destinate pentru măsurători precise.

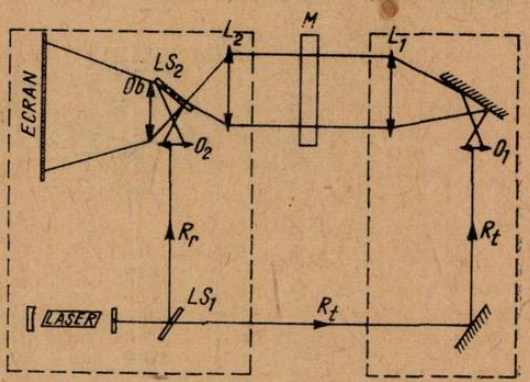


Fig. 7 Schema interferometrului Mach-Zehnder (după 2)

Interferometrele cu laseri diferă total față de cele clasice prin tratarea complet diferită a razei laser test și a celei de a doua raze. Din această cauză aceste interferometre se utilizează fără nici un element de compensare a razei.

3.1.4. *Interferometrul cu laser de tipul Mach-Zehnder.* Mersul razelor de lumină coincide cu cel clasic și este indicat în fig. 7. Raza laser coli-

mată (diametrul de cîțiva milimetri) este împărțită în două raze : raza de referință R_r și raza test R_t, cu ajutorul despicătorului de raze LS_1 (lamă semiargintată sau un alt dispozitiv optic echivalent). Raza test R_t este adusă la diametrul dorit (diametrul cîmpului de observație) cu ajutorul lentilei-obiectiv O_1 (lentilă convergentă de mică distanță focală) și a lentilei telescopice L_1. Obiectul de studiat, M, este pus în calea razei test R_t a cărei imagine se formează de către lentila telescopică L_2. Raza test R_t și cea de referință R_r sînt apoi suprapuse cu ajutorul lamei semiargintate LS_2. Franjele de interferență sînt formate pe ecranul (placa fotografică) E cu ajutorul obiectivului Ob. Interferometrul poate fi grupat în două părți distincte, așa cum indică liniile punctate din fig. 7. Partea care conține ecranul de observație trebuie protejată de vibrațiile mecanice exterioare. Acest tip de interferometru este preferat atunci cînd se studiază modele sau obiecte ale căror efecte de margine sînt semnificative.

3.1.5. *Interferometrul cu laser de tip Michelson.* Pentru acest tip de interferometru parcursul razei de referință este redus la minimum. Lumina laser este transformată într-un fascicul divergent cu ajutorul lentilei obiectiv, L, de mică distanță focală. Despicătorul de raze LS este pus în imediata apropiere a planului focal a lui L (fig. 8). Raza test R_t este reflectată de oglinda sferică O_2 al cărui centru de curbură trebuie să coincidă cu focarul lui L. Raza de referință R este reflectată de către o mică oglindă sferică O_1, a cărui centru de curbură trebuie să coincidă cu cel a lui O_2. Același despicător de raze LS servește la recombinarea razelor de test și de referință. Imaginea figurilor de interferență ale obiectului de studiat M este formată cu ajutorul obiectivului Ob pe ecranul E. Toate componentele optice pot fi grupate în două părți diferite ale interferometrului. Ajustarea componentelor aparatului este simplă. Interferometrul este indicat pentru controlul calității suprafețelor lentilelor sau oglinzilor sferice. Din acest punct de vedere acest interferometru va fi utilizat în laboratoarele școlilor care pregătesc tehni-

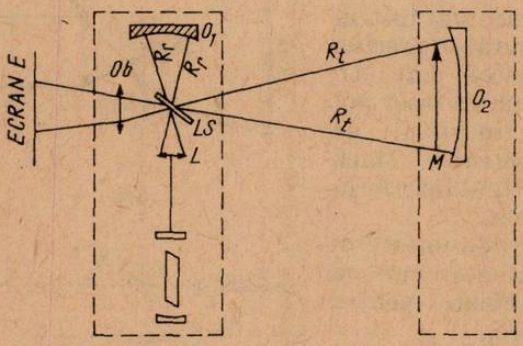


Fig. 8 Schema interferometrului Michelson (după 2)

cieni și specialiști în domeniul opticii, mecanicii fine, controlul calității sticlelor și finisării suprafețelor etc. Acest tip de interferometru este superior interferometrului Mach-Zehnder avînd o sensibilitate dublă față de acesta, raza test străbătînd de două ori obiectul de studiat și fiind utilizat în majoritatea aplicațiilor.

Cu ajutorul acestui tip de interferometru se poate pune din nou în evidență gradul înalt de coerență al luminii laser. Am văzut că lungimea de coerență $l_c = \frac{\lambda^2}{\delta\lambda}$. Pentru lumina clasică se verifică că acest ordin de coerență este de ordinul a cîțiva centimetri; adică utilizînd o sursă de lumină clasică cele două oglinzi O_1 și O_2 vor trebui să fie practic egal distanțate față de despicătorul de raze LS, oglinda O_2 (care este în acest caz mobilă) fiind cu maximum cîțiva centimetri mai depărtată de LS decît O_1, pentru ca figurile de interferență să mai poată fi văzute. Utilizînd un laser cu He—Ne de 0,01 mW, se observă că figurile de interferență apar cînd oglinda mobilă O_2 este cu cel puțin 6 m mai departe de LS decît O_1, deci lungimea de coerență este de cel puțin 12 m. De aici se vede diferența dintre sursa de lumină clasică și sursa laser în privința lungimii de coerență, care indică tocmai înaltul grad de coerență al luminii laser. În acest tip de experiență trebuiesc înlăturate vibrațiile mecanice, care conduc la dispariția franjelor de interferență. Cu ajutorul acestui interferometru se pot studia calitățile optice ale suprafețelor unei lame cu fețe plan paralele, de la o grosime de 6 mm în sus, dacă se folosește o sursă laser, prin intermediul figurilor de interferență care se obțin. Utilizînd o sursă de lumină clasică lama studiată trebuie să fie redusă la grosimea unei pături subțiri.

Avantajele interferometrelor cu surse laseri în raport cu interferometrele care utilizează surse clasice necoerente (de exemplu o lampă de Hg) rezidă în diametrul mic al fascicolului laser, totuși suficient de intens. În consecință oglinzile și despicătorul de raze pot fi reduse la dimensiuni foarte mici (cîțiva milimetri în diametru), ceea ce face să se poată obține calități optice de finisare mai bune la aceste dimensiuni (șlefuiri mai bune de $\lambda/10$). Cu ajutorul acestor surse se pot examina și obiecte de dimensiuni mai mari de 1m în diametru, ceea ce nu se poate realiza cu ajutorul surselor clasice.

3.2. Sursele de lumină laser pot fi utilizate cu succes și la realizarea experiențelor de difracție.

3.2.1. Cu ajutorul dispozitivului experimental descris de fig. 9 se pot realiza experiențe de difracție în fața a 30 persoane, utilizînd un laser de 0,1 mW. Figurile de difracție sînt destul de bine vizibile într-un laborator cu ferestrele acoperite. Totuși, pentru un auditoriu mai mare sînt necesari laseri cu emisie continuă, de putere mai mare. S-a utilizat în acest scop difracția printr-o singură, prin două, trei și patru orificii consecutive, plasate în fața laserului și la o distanță de 4,5 m față de ecranul de observație.

3.2.2. Altă experiență de difracție se poate realiza cu ajutorul rețelei de difracție. Rețeaua este plasată în fața laserului, raza de lumină a acestuia fiind trimisă sub un unghi mic sub orizontală (vezi fig. 10). O foaie de hîrtie lungă este pusă pe masa orizontală jucînd rol de ecran, la o distanță convenabilă față de rețea. Se pot observa clar diversele raze care traversează rețeaua și se pot măsura direct unghiurile făcute de razele difractate de diferite ordine.

3.2.3. Se poate utiliza montajul din fig. 11 pentru a trasa curba intensității luminii difractate în funcție de distanța față de maximul central de difracție (fig. 12). În acest scop se poate utiliza o fotodiodă care poate fi deplasată mecanic cu ajutorul unui șurub, înregistrările citindu-se

pe scala unui milivoltmetru. Eventual deplasarea fotodiodei se poate comanda de către un motor și înregistrarea să se facă grafic pe un tambur cu abace.

Un set de experiențe de difracție, ca și cele descrise la 3.2.3. au fost montate în cadrul laboratorului de optică al Facultății de Fizică

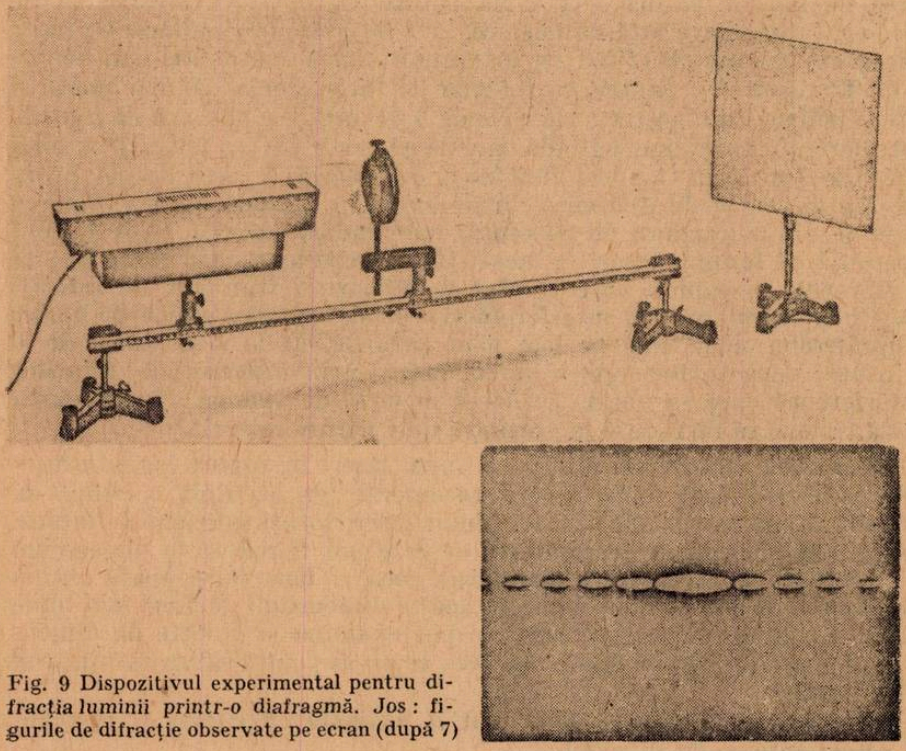


Fig. 9 Dispozitivul experimental pentru difracția luminii printr-o diafragmă. Jos : figurile de difracție observate pe ecran (după 7)

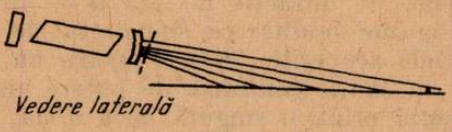


Fig. 10

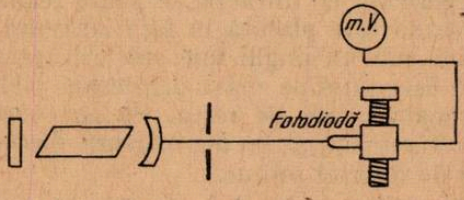
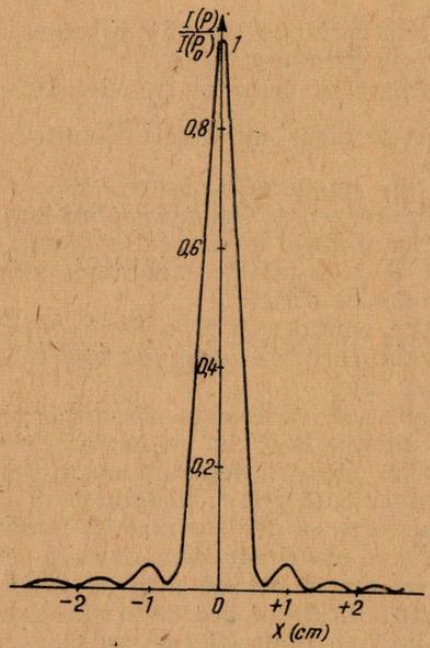


Fig. 11

din București, cu ajutorul unui laser cu He—Ne de 1 mW și accesoriile produse de firma germană Phywe.

3.2.4. Experienţe de difracţie se mai pot realiza cu montajul din fig. 5, introducînd între T_1 şi T_2 diverse tipuri de diafragme, care fac să se obţină pe ecranele de observaţie figurile cunoscute ale difracţiei Frauhofer. Se pot studia şi figurile de difracţie ale unei reţele. Utilizînd un laser He—Ne de 3 mW, se pot fotografia aceste figuri de difracţie cu un timp de expunere de 1/100 secunde. Cu acest montaj experimental,



Fgi. 12 Curba intensităţii luminii difractate, trasată cu dispozitivul experimental din fig. 11

mai pretenţios, se pot realiza o serie întreagă de experienţe de difracţie, montajul putînd fi utilizat chiar şi pentru probleme de cercetare din acest domeniu.

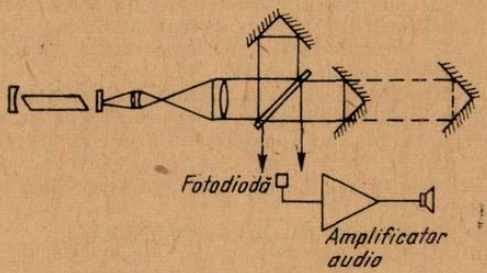


Fig. 13 (după 2)

3.3. Cu ajutorul montajului descris în fig. 13 se poate demonstra schimbarea de frecvenţă, produsă prin efect Doppler, a unei raze de lumină laser ce cade pe o oglindă în mişcare. Un interferometru de tip

Michelson este astfel reglat încît să producă o singură franje de interferență pe suprafața unei fotocelule care joacă rolul de ecran. În acest caz cîmpul luminos variază de la minimum la maximum cînd una din oglinzi este deplasată cu $\frac{\lambda}{4}$. Variația intensității franjei poate fi descrisă ca rezultatul fenomenului de bătăi dintre 2 unde, una din ele avînd frecvența schimbată cu $\Delta\nu = 2\nu\frac{v}{c}$, datorită mișcării de deplasare cu viteza v. Pentru lumina roșie a laserului cu He—Ne și pentru o viteză v a oglinzii, de 1 mm s, obținem o variație de 2KC/s.

Unghiul de înclinare al oglinzilor trebuie să fie bine ajustat. Lama semiargintată trebuie să aibă suprafețele șlefuite cu o precizie de $\frac{\lambda}{4}$. Fotocelula utilizată este un detector fotovoltaic cu siliciu, conectată la amplificatorul de audiofrecvență. Oglinda mobilă este montată pe un banc și deplasată uniform cu ajutorul unui șurub acționat manual. Dacă experiența este montată pe o masă de laborator, vibrațiile întîmplătoare produc zgomote parazite de J.F.

Experiența poate conduce și la o serie de discuții suplimentare, oprind temporar una din raze sau înlocuind laserul cu o sursă de lumină monocromatică clasică (2).

3.4. Se pot realiza și experiențe de dispersie a luminii printr-o prismă optică. Astfel lumina laserului cu Argon, care emite simultan mai multe lungimi de undă, poate fi separată cu ajutorul prismelor optice.

4. O serie de experiențe pot fi imaginate în cadrul laboratoarelor de radio și televiziune, care să demonstreze că lumina poate fi detectată și modulată după scheme principial asemănătoare celor utilizate în radiotehnica curentă. O trecere în revistă a experiențelor cu laseri care se pot realiza cu studenții ultimilor ani de studiu este făcută în (5) Redarea lor depășește însă cu mult spațiul prevăzut pentru acest articol.

BIBLIOGRAFIE

1. *King A. L.* Multiple Laser Beams for the Elementary Laboratory, American Journal of Physics, vol. 36, nr. 5, may 1968, pag. 456—457.
2. *Grigull U., Rottenkolber H.* Two Beam Interferometer Using a Laser, Journal of the Optical Society of America, vol. 57, nr. 2, febr. 1967, pag. 149—155.
3. *Whiteside H.* Laser Optics Experiments and Demonstration, American Journal of Physics, vol. 33, nr. 6, june 1965, pag. 487—492.
4. *Dutton D., Givens M., Hopkins E. R.* Some Demonstration Experiments in Optics Using a Gas Laser, American Journal of Physics, vol. 32, nr. 5, may 1964, pag. 355-361.
5. *Abella D.* ș.a. Laser Experiments and Apparatus for Teaching Purposes, American Journal of Physics, vol. 34, nr. 2, febr. 1966, pag. 98—103.
6. *Poggi G., Pontiggia C.* The Mirage in the Lab. American Journal of Physics, vol. 37, march 1969, p. 332.
7. *Berkhan E., Cornelius C.* Versuche mit Kohärentem Licht.

PERCLORURA DE VINIL

Asistent, *MAGDALENA IONESCU*, Universitatea București

Dezvoltarea impetuoasă a industriei produșilor macromoleculari, într-un ritm care nu a fost egalat pînă în prezent de nici o ramură a industriei chimice, se datorește proprietăților acestor produși, indispensabili tehnicii în etapa contemporană. Larga lor utilizare, atît pe plan mondial cît și în țara noastră, a impulsionat cercetările în scopul sintetizării de noi compuși cît și a îmbunătățirii proprietăților celor cunoscuți.

În acest sens, policlorura de vinil, unul dintre materialele plastice sintetice cele mai utilizate,a fost mult studiată, și, în vederea extinderii aplicațiilor ei, a fost clorurată obținîndu-se perclorura de vinil.

Policlorura de vinil este un polimer dur, inodor, insipid, hidrofob, rezistent la acțiunea acizilor și a bazelor,de aceea se folosește la confecționarea unor conducte și piese de legătură pentru instalațiile de apă rece, pentru transportul unor agenți chimici în industrie, etc.

Prin plastificre polimerul devine moale și se utilizează ca piele sintetică, la obținerea de covoare, pardoseli, etc.

Este și un bun electroizolant, ceea ce lărgește domeniul său se aplicare.

Prezintă însă dezavantajul că are o temperatură de înmuiere relativ joasă, de 80°C, și o solubilitate redusă în solvenți organici, ceea ce printre altele nu permite filarea din soluție.

Modificarea proprietăților policlorurii de vinil, ca mărirea solubilității și a rezistenței termice, s-a încercat de multă vreme prin obținerea de copolimeri și prin clorurarea suplimentară a polimerului.

Prin clorurarea suplimentară a policlorurii de vinil se obține un polimer nou, perclorura de vinil*, care datorită conținutului de clor mai ridicat are temperatura de înmuiere și solubilitatea, superioare policlorurii de vinil. Denumirea de perclorură de vinil este atribuită polimerilor cu un conținut de clor variabil, cuprins între 61—75%. Creșterea conținutului de clor de la 54—56% în policlorura de vinil, la maximum 75% în perclorura de vinil (1), se poate realiza prin clorurare :

— în faza omogenă (în soluție)
— în fază heterogenă (în suspensie și emulsie)
— fotochimică.

La clorurarea în fază omogenă se tratează o soluție de policlorură de vinil în tetrahidrofuran (2) sau în 1,1,2,2—tetracloretan (3) cu clor gazos. Un dezavantaj al acestei metode este cantitatea mare de solvent necesară pentru a obține soluția de polimer. O reală economie se poate realiza prin clorurarea în fază heterogenă folosind o suspensie de policlorură de vinil în triclor — sau tetracloretan. Se lucrează la o presiune de 9 — 10 atmosfere (3). Această metodă de preparare se folosește și la noi în țară la Combinatul Petrochimic Borzești.

Clorurarea în suspensie se poate efectua și în prezența altor solvenți organici ca : benzenul, clorbenzenul, xilenul, toluenul, etc (4). Solvenții organici produc gomflarea polimerului datorită înglobării lor, în cantități mari, în masa substanței macromoleculare formînd un gel macromo-

*) — Perclorura de vinil este denumită de unii autori și perclorvinil sau policlorură de vinil clorurată.

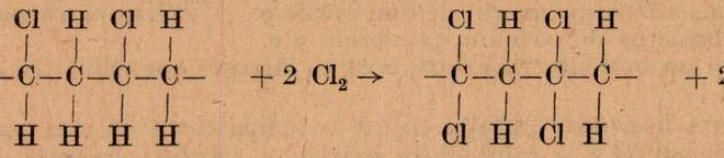
lecular (5). De aceea W. Trautvetter (6) denumeşte clorurarea policlorurii de vinil în suspensie apoasă în prezenţă de solvenţi organici, gel — clorurare.

Obţinerea perclorurii de vinil prin clorurare în fază heterogenă se poate realiza şi folosind o emulsie apoasă de policlorură de vinil în prezenţă de tetraclorură de carbon (3).

Clorurarea poate avea loc şi în absenţă de solvent, prin clorurarea policlorurii de vinil, uscată şi fin mărunţită, cu un curent de clor sub influenţa simultană a razelor ultraviolete (3).

În funcţie de metoda de clorurare folosită, produsele obţinute au proprietăţi fizico-chimice şi mecanice diferite. Cum între proprietăţile unei substanţe şi structura ei chimică există o strînsă interdependenţă, problema structurii perclorurii de vinil a preocupat pe foarte mulţi cercetători.

O. Seipold (7, 8, 9,) şi H. Ohé (10, 11, 12) în urma cercetărilor întreprinse ajung la aceeaşi concluzie şi anume că la clorurare are loc o substituire exclusiv la gruparea CHCl, conform ecuaţiei :



şi deci policlorura de vinil se transformă în poliviniliden clorură. Unele deosebiri în ceea ce priveşte proprietăţile fizice ale polivinilidenclorurii şi perclorurii de vinil (tabela 1) se datoresc, după Seipold, deosebirilor sterice ale moleculelor celor doi polimeri.

Tabela 1

Denumirea polimerului	% clor	Densitate	Temperatură de înmuiere
Polivinilidenclorură	72,6	1,84 1,87	185—200°C
Perclorură de vinil	73	1,65	110—120°C

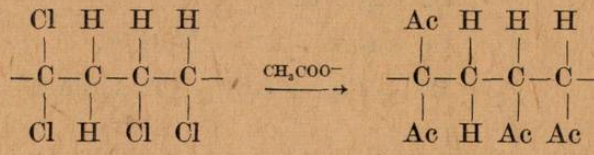
W. Fuchs şi D. Louis (1) au tratat problema structurii perclorurii de vinil cu ajutorul spectroscopiei în infraroşu.

În urma rezultatelor analizei spectrale calitative în infraroşu, ei afirmă că substituirea atomilor de hidrogen cu atomi de clor în lanţul polimeric al policlorurii de vinil nu are loc exclusiv la gruparea CHCl ci, atît la gruparea CHCl cît şi la gruparea CH_2. Deci, structura chimică a perclorurii de vinil nu este, prin urmare, identică cu cea a polivinilidenclorurii, chiar dacă ambele produse pot avea acelaşi conţinut procentual de clor de 72,6%.

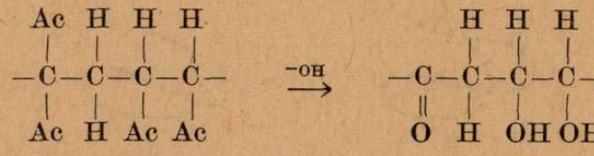
Cu ajutorul analizei spectrale cantitative în infraroşu, Fuchs şi Louis au demonstrat că într-o policlorură de vinil puternic clorurată, cu un conţinut de clor corespunzător celui al polivinilidenclorurii (72,6% clor), 75% din grupările CH_2 iniţiale sînt clorurate. Cu alte cuvinte la clorurare, substituţia se produce de preferinţă la gruparea CH_2 dar se poate produce şi la gruparea CHCl.

Pentru elucidarea structurii chimice a perclorurii de vinil s-a încercat transformarea produşilor cloruraţi în polimeri analogi prin tratare cu diverşi reactanţi. Astfel perclorura de vinil a fost trecută, prin transesterificare, în acetat care apoi a fost hidrolizat obţinîndu-se astfel un polimer analog perclorurii de la care s-a plecat (1).

În cazul unei repartizări statistice a atomilor de clor, reacţiile decurg teoretic după următoarele ecuaţii :



$(CH_3COO^- = Ac)$



Prin analiza spectrală în infraroşu a produsului final s-a pus în evidenţă gruparea OH deci şi gruparea CHCl de la care a provenit.

Perclorura de vinil are proprietatea de a elimina intramolecular acid clorhidric, ceea ce duce la apariţia de duble legături între atomii de carbon. Deoarece frecvenţa de absorbţie caracteristică dublei legături interferă cu cea a grupării C=O, prezenţa grupării CO nu poate fi demonstrată cu precizie.

Ca şi transformarea chimică mai sus discutată, reacţia dintre perclorura de vinil şi anilină sau chinoleină efectuată de Staudinger (13, 14) Ohé (10, 11, 12), Fuchs şi Louis (1) sau reacţia cu iodura de potasiu (1) nu pot fi folosite drept criteriu pentru dovedirea structurii chimice a polimerului studiat.

Se poate trage concluzia că prin clorurarea policlorurii de vinil rezultă un polimer clorurat datorită substituirii atomilor de hidrogen din grupările CH_2 cît şi a grupărilor CHCl. Deci posibilităţile de substituire în molecula policlorurii de vinil vor fi :

$$— CH_2 — CHCl — CHCl — CHCl — CH_2 — CHCl —$$

$$— CH_2 — CHCl — CH_2 — CCl_2 — CH_2 — CHCl —$$

$$— CHCl — CHCl — CH_2 — CCl_2 — CH_2 — CHCl —$$

Dificultăţile de a determina cantitativ grupările $— CH_2 — CHCl —$, $— CHCl — CHCl —$ şi $— CH_2 — CCl_2 —$, existente în aceeaşi moleculă, prin analiză spectrală în infraroşu au condus la efectuarea unui spectru de rezonanţă magnetică nucleară.

Spectrele de rezonanţă magnetică nucleară ale mai multor compuşi cloruraţi, obţinuţi prin diferite metode de clorurare a policlorurii de vinil, demonstrează că procedeul de clorurare are o influenţă atît de mică asupra proporţiei de unităţi 2,2 — dicloretan şi 1,2 — dicloretan încît aceasta nu poate fi sesizată prin măsurători de rezonanţă magnetică nucleară (6).

La clorurarea policlorurii de vinil are loc o reacţie de substituţie şi una de adiţie. Reacţia de adiţie apare ca o reacţie suplimentară, datorită existenţei în molecula polimerului a dublelor legături, în urma eliminării intramoleculare de acid clorhidric.

Din studii cinetice, pe baza calculării energiei de activare, s-a stabilit că reacţia de substituţie decurge după schema :

$$1/2\ Cl_2 \rightarrow Cl$$

$$Cl + RH \rightarrow R^- + HCl$$

$$R^- + Cl_2 \rightarrow RCl + Cl^- \text{ ş.a.m.d.}$$

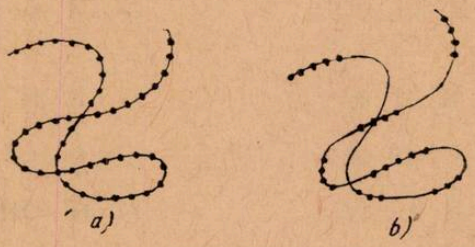


Fig. 1. — Reprezentaea schematică a distribuţiei frecvenţei atomilor de clor în lanţul polimeric al perclorurii de vinil.

Proprietăţile diferite ale produselor clorurate cu acelaşi procent de clor, obţinute prin diferite metode de clorurare, au fost atribuite de către Kaltwasser şi Klose (15, 16) precum şi de Trautvetter (6) unei distribuţii diferite a atomilor de clor pe lungimea lanţului macromolecular, care diferenţiază produsele între ele.

La produsele obţinute prin clorurare în soluţie rezultă o împărţire statistică a atomilor de clor de-a lungul lanţului polimeric (fig. 1 a). La clorurarea în fază heterogenă distribuţia nu este statistică, în unele porţiuni ale lanţului frecvenţa atomilor de clor este diferită faţă de altele (fig. 1 b). Prin clorurarea în soluţie se obţin deci lanţuri aproximativ uniform clorurate, pe cînd produsele clorurate în fază heterogenă constau din blocuri de macromolecule care conţin structuri de clorură de vinil şi clorură de vinil clorurată. Trautvetter consideră compusul un copolimer polimerizat în bloc.

Perclorura de vinil este un polimer mai elastic şi mai puţin dur decît policlorura de vinil.

Temperatura de înmuiere a polimerului este superioară celei a policlorurii de vinil şi variază în funcţie de metoda de obţinere a perclorurii ; polimerul obţinut prin clorurarea unei soluţii de policlorură de vinil are temperatura de înmuiere mai scăzută, în timp ce polimerul obţinut prin clorurarea unei suspensii are o temperatură de înmuiere ridicată (pînă la 170°C).

De asemenea, stabilitatea termică a perclorurii de vinil este mai mare decît cea a policlorurii de vinil şi variază în funcţie de conţinutul de clor şi de procedeul de obţinere al polimerului.

Silberman şi colaboratorii au studiat influenţa exercitată de unele condiţii de clorurare a policlorurii de vinil în suspensie, în prezenţa a diferiţi solvenţi organici, asupra temperaturii de înmuiere şi a stabilităţii

termice a perclorurii de vinil. Ei au constatat că policlorura de vinil clorurată în suspensie în prezența clorbenzenului și a cloroformului sau în absența solventului prezintă valori diferite ale temperaturii de înmuiere (fig. 2) și alte temperaturi de descompunere (fig. 3). Deosebirile dintre

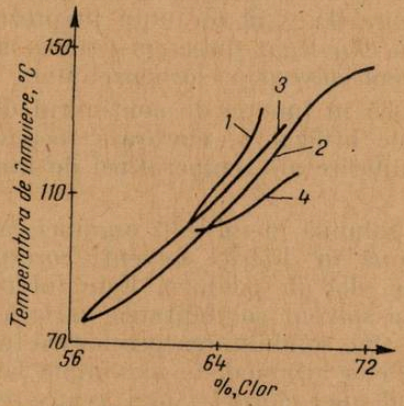


Fig. 2. — Variația temperaturii de înmuiere a perclorurii de vinil în funcție de coninutul de clor. Perclorura a fost obținută prin clorurarea unei suspensii de P.V.C. în prezență de clorbenzen (1), de cloroform (2), în absență de solvent (3) și a unei soluții de P.V.C. în clorbenzen (4).

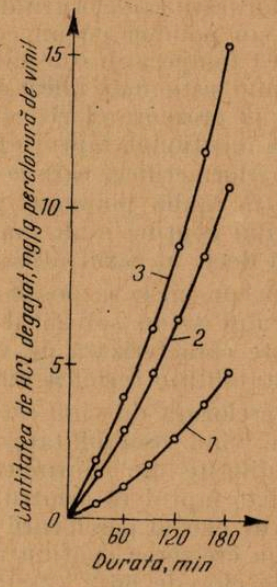


Fig. 3. — Cinetica de descompunere a perclorurii de vinil (conținut de clor 62%) în aer, la temperatura de 175°C, obținută prin clorurarea suspensiei de PVC în prezență de clorbenzen (1), de cloroform (2) și în absența solventului (3).

proprietățile perclorurii de vinil obținută prin clorurare în soluție și în suspensie se explică parțial prin distribuția diferită a atomilor de clor în moleculă (6). În afară de aceasta Silberman presupune că la clorurare solventul reacționează direct cu polimerul, iar ca urmare a acestui fapt, în catena macromoleculei se introduc substituenți care influențează proprietățile perclorurii.

În cazul utilizării drept solvent a cloroformului, reacția dintre macromoleculă și solvent poate să se desfășoare conform schemei :

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl\cdot + Cl\cdot$$

$$-CH_2-CHCl- \xrightarrow{Cl\cdot} -\cdot CH-CHCl- + HCl$$

$$CHCl_3 \xrightarrow{Cl\cdot} \cdot CCl_3 + HCl$$

$$-\cdot CH-CHCl- + \cdot CCl_3 \longrightarrow -CH(CCl_3)-CHCl-$$

Analiza spectrală în infraroşu a confirmat producerea reacţiei secundare dintre polimer şi solvent.

Diferiţii solvenţi reacţionează în mod diferit cu polimerul. Astfel, clorbenzenul are o tendinţă mai mică de a forma radicali liberi şi de a participa la reacţia cu polimerul decît cloroformul. Din această cauză în cazul clorurării policlorurii de vinil în suspensie în prezenţa clorbenzenului rezultă un polimer cu un conţinut de clor mai mic. Acest lucru explică faptul că temperatura de înmuiere a perclorurii obţinute în prezenţa cloroformului este mai mică decît temperatura de înmuiere a polimerului obţinut în prezenţa clorbenzenului, în cazul unui conţinut identic de clor. Trebuie menţionat faptul că datorită prezenţei în primul polimer a grupelor triclormetilice, care conţin 90% clor, la un conţinut global identic de clor în ambii polimeri, perclorura de vinil obţinută în prezenţa cloroformului conţine mult mai puţin clor legat direct în catena macromoleculară decît în cazul utilizării drept solvent a clorbenzenului.

În concluzie, se poate spune că în funcţie de conţinutul de clor al polimerului şi de solventul organic utilizat la clorurare, perclorura de vinil este caracterizată de valori diferite ale temperaturii de înmuiere şi are o stabilitate termică diferită.

Perclorura de vinil este mai solubilă în solvenţi organici ca policlorura de vinil. Solubilitatea maximă în diferiţi solvenţi corespunde la valori diferite ale conţinutului de clor în polimer. Este interesant de menţionat faptul că pentru acelaşi solvent solubilitatea variază cu conţinutul de clor al perclorurii (1). Astfel, solubilitatea perclorurii în acetonă creşte cu creşterea conţinutului de clor atingînd un maximum la un conţinut de clor de 66% (2). În cazul unei clorurări mai avansate, o dată cu creşterea conţinutului de clor solubilitatea scade, polimerul conţinînd 73% clor fiind insolubil în acetonă. Seipold (8) susţine că la clorurarea policlorurii de vinil, în soluţie sau în suspensie, are loc o distanţare a catenelor polimerului, atît datorită prezenţei solventului organic, care provoacă gomflarea polimerului, cît şi datorită introducerii în macromoleculă a atomilor de clor. La o perclorură cu 64% clor (1) — 66% clor (2) există cea mai mare distanţare a catenelor, deci solubilitate maximă, de aici încolo solubilitatea este influenţată negativ de creşterea procentului de clor.

Fuchs şi Louis (1) afirmă că mai trebuiesc luate în consideraţie şi acţiunile reciproce dintre molecule (forţele de atracţie dipol-dipol, forţele de inducţie şi de dispersie), căci odată cu introducerea în molecula polimerului a atomilor de clor electronegativi apar noi momente de dipol parţiale (C—Cl) iar cele existente (C—H) sînt influenţate. Este posibil ca astfel să rezulte forţe opuse care mai întîi să producă o distanţare a catenelor polimerului, favorizînd solubilizarea, şi odată cu clorurarea progresivă o apropiere a moleculelor care duce la scăderea solubilităţii. Datorită solubilităţii mărite faţă de policlorura de vinil, perclorura de vinil poate fi filată din soluţiile solvenţilor obişnuiţi. Fibrele de perclorură sînt utilizate în tehnică pentru confecţionarea de medii filtrante rezistente la acţiunea agenţilor chimici.

Perclorura de vinil şi-a găsit aplicaţii şi ca material de acoperire a metalelor în scopul protejării lor la coroziune. Deoarece prezintă o mare adeziune la metale, soluţia de perclorură se foloseşte pentru lipirea foilor de policlorură de vinil pe metal.

Ca și policlorura de vinil, perclorura se utilizează la confecționarea conductelor pentru instalațiile de apă rece. Avînd o temperatură de înmuiere mai mare (110—120°C față de policlorura de vinil 80°C), perclorura poate fi folosită și la confecționarea conductelor de apă caldă.

De asemenea, datorită proprietăților ignifuge se folosește la impregnarea țesăturilor și pentru obținerea lacurilor neinflamabile și rezistente.

BIBLIOGRAFIE

1. *Fuchs, W.* și *Louis, D.* — Die Makromoleculare Chemie 22, 1, (1957)
2. *Losev, I. P.* și *Trostianscaia, E* — Himia sinteticeskih polimerov, Izdatelstvo,, Himia" — Moskva 1964, pag. 312.
3. *Houben — Weyl* — Methoden der Organischen Chemie, Makromoleculare Stoffen, vol. 2, 1963, pag. 673.
4. *Sielberman. E. N.*, ș.a. — Plasticeskie Massî 8, 10, (1968)
5. *Mureșan, I.* — Chimia macromoleculelor, Editura didactică și pedagogică, București 1967, pag. 239.
6. *Trautwetter, W.* — Kunststoffe Plastics, Elveția, 2, 54, (1966).
7. *Seipold, O.* — Chem. Techn. 5, 469, (1953).
8. *Seipold, O.* — Chem. Techn. 1, 107. (1949).
9. *Seipold, O.* — Plaste und Kautshuk, 1, 11 (1954).
10. *Ohe, H.* — J. Soc. Chem. Japan 46, 1109, (1943).
11. *Ohe, H.* — J. Soc. Chem. Japan 45, 67, (1942).
12. *Ohe, H.* — J. Soc. Chem. Japan 45, 824, (1942).
13. *Staudinger, H.* ș,a. — Helv. Chim. Acta 13, 805, (1930)
14. *Staudinger, H.* ș.a. — Helv. Chim. Acta 13, 832, (1930)
15. *Kaltwasser, H.* și *Klose, W.* — Plaste und Kautschuk, 13, 515, (1966).
16. *Kaltwasser, H.* și *Klose, W.* — Plaste und Kautschuk, 13, 585, (1966)

MODELAREA PROCEDEULUI DE PURIFICARE ELECTRICĂ A GAZELOR ÎN CADRUL LUCRĂRILOR PRACTICE DE LABORATOR

LUPU M. DUMITRU, Institutul pedagogic de 3 ani Constanța

Materiile prime gazoase (gazul metan, gazele sulfuroase etc.) conțin înainte de a intra în procesul de fabricație, cantități variabile de impurități sub formă de praf, care dacă nu sînt eliminate pot provoca obturarea conductelor, otrăvirea catalizatorului și impurificarea produsului finit.

Ca atare, purificarea prealabilă a materiilor prime gazoase de impuritățile în suspensie este o necesitate strigentă. În funcție de natura particulelor în suspensie, se cunosc mai multe procedee industriale de purificare și anume : prin centrifugare, sedimentare, filtrare, impact, procedee umede, sonice și electrice.

Dintre acestea, procedeul de purificare a gazelor cu ajutorul filtrelor electrice prezintă mari avantaje :

— se realizează un înalt grad de purificare (peste 99%).

— pot funcționa la temperaturi pînă la 450—500°C.

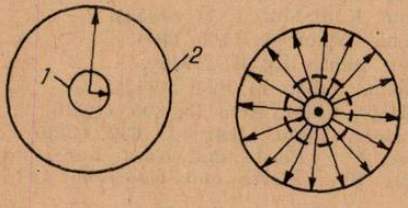
— sînt rezistente la acțiunea gazelor corozive.

— necesită un consum redus de energie de cca. 0,1—0,8 kw. h/1000 mc. gaz.

— permite automatizarea completă a procesului de purificare.

În cadrul lucrărilor practice de tehnologie chimică, acest procedeu poate fi modelat și întrebuințat cu succes folosind mijloacele materiale din dotarea laboratorului. Montarea, la scară de laborator, a unui filtru electric, impune luarea în considerare a unor date teoretice.

La baza procedeului electric de purificare a gazelor, rolul determinant îl are fenomenul de ionizare a gazelor în cîmp electric neomogen. Dacă unui sistem format dintr-un tub metalic de rază R și un conductor de rază r (fig. 1 a), i se aplică o tensiune U, apare, între acestea, un cîmp electric neomogen, ale cărui linii de forță sînt repartizare radial după cum se observă în fig. 1 b.



a Fig. 1 *b*

a. Secțiunea într-un filtru electric coaxial. 1—Electrod; 2—Eletrod de depunere. b. Distribuția liniilor de forță în cîmp electric neomogen.

Densitatea liniilor de forță și deci și a tensiunii cîmpului electric, descrește de la centru spre periferie conform legii:

$$E_x = \frac{U}{2{,}3 \times \lg \frac{R}{r}} \text{ (V/cm)}$$

în care: U reprezintă tensiunea electrozilor în V

x reprezintă distanța de la centru pînă la punctul în care cîmpul are valoarea E_x, în cm,

R și r — razele celor doi electrozi, în cm.

La o anumită valoare a lui x suficient de mică, E_x devine suficient de mare pentru a declanșa ionizarea în cascadă a spațiului de rază x (spațiu corona) din jurul electrodului central (electrod corona).

În urma procesului de ionizare se formează electroni liberi, foarte mobili, și ioni pozitivi. Dacă electrodul corona este încărcat negativ, electronii formați în spațiul corona vor fi respinși în afara acestui spațiu formînd cu moleculele de gaz ioni negativi, care sînt atrași de peretele

tubului exterior încărcat pozitiv (electrod de depunere). Pe parcursul lor, ionii negativi electrizează particulele de praf (antrenîndu-le spre electrodul de depunere) care prin contact se neutralizează, deplasîndu-se apoi sub acţiunea forţei gravitaţionale la partea inferioară a filtrului.

Ionii pozitivi formaţi în spaţiul corona sînt atraşi de electrodul corona, încărcat negativ şi în drumul lor electrizează particulele de praf, conferindu-le sarcina pozitivă. În consecinţă, particulele de praf vor fi atrase de electrodul corona, unde are loc descărcarea electrică. Cantitatea de praf depusă pe electrodul corona este mult mai redusă în comparaţie cu cea depusă pe electrodul de depunere exterior, deoarece drumul ionilor pozitivi este scurt, nedepăşind raza zonei corona.

Într-un anumit interval de timp, praful depus pe electrozi creează un strat izolant care îngreuiază descărcarea particulelor electrificate şi deci depunerea lor. De aceea curăţirea periodică a electrozilor este obligatorie.

La montarea unui filtru electric în laborator se vor lua în consideraţie următorii factori :

— tensiunea U a cărei valoare trebuie să fie cuprinsă între 7000—8000 V.

— viteza gazului, care să nu depăşească 0,5—0,6 m/sec.

— diametrul particulelor (să nu fie mai mic de 10 mμ).

— polaritatea electrozilor (pentru o distanţă între electrozi de 2—2,5 cm, intensitatea curentului se ia între 0,05—0,08 mA/metru electrod).

— temperatura gazului (în cazul de faţă să nu depăşească 90°C deoarece o temperatură mai ridicată ar deteriora tuburile de legătură din cauciuc).

Schema construcţiei în laborator a unui filtru electric (cu unul sau mai multe cîmpuri de depunere) este redată în fig. 2. O asemenea instalaţie necesită următoarele materiale :

— un (sau 2—3) manşon de refrigerent cu Ø de 4—5 cm (4).

— foiţă de staniol cu care se îmbracă manşonul de refrigerent, constituind astfel electrodul de depunere (5).

— conductor metalic (fir de sîrmă cu ψ 0,2—0,3 cm) care se montează coaxial prin dopurile de la capete, în interiorul manşonului (7).

— vată de sticlă şi sfoară de azbest cu care se izolează în exterior electrodul de depunere (6).

— tuburi de cauciuc pentru racordarea părţilor componente.

— două vase de siguranţă (vas de trompă — (3) —, sau vas conic — (8) —), dintre care unul se montează înainte de intrarea gazelor în filtru, iar al doilea se racordează între filtru şi trompa de apă.

— fire conductoare izolate.

— un transformator de înaltă tensiune (circa 8000 V) (1).

— un redresor (lampă electronică cu filament şi placă sau redresor cu seleniu) pentru transformarea curentului alternativ în curent continuu de înaltă tensiune (2).

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

În cazul cînd gazul brut (aer care antrenează pulbere din vasul 3 negru-de fum) este pompat prin racordul inferior al filtrului şi iese prin cel superior, nu se mai montează în final trompa de apă. (În lipsa unei pompe sau suflantă, gazul poate fi antrenat montînd la racordul final trompa de apă).

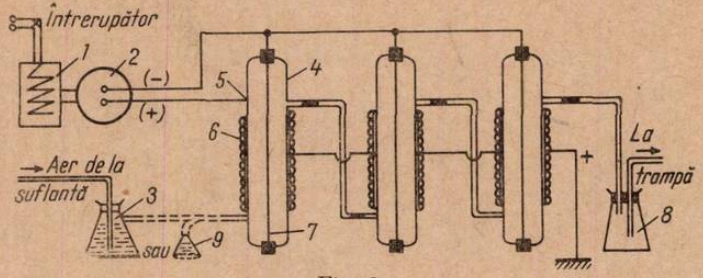


Fig. 2

Cînd gazul conţine fum (bucăţi de iască sau plută, aprinse fără flacără, aşezate pe un suport sub pîlnia 9) acesta se antrenează cu ajutorul trompei de apă, nemaifiind necesară montarea suflantei şi a vasului 3.

Modul de lucru

După montarea instalaţiei, se porneşte iniţial dispozitivul de antrenare a gazelor, apoi se face contactul cu sursa electrică prin intermediul întrerupătorului. Dacă în timpul funcţionării filtrului se mai observă praf în vasul 8, atunci se reglează viteza gazului pînă la evitarea acestui fenomen.

Închiderea şi deschiderea circuitului se face manevrînd întrerupătorul departe de aparat. În timpul funcţionării aparaturii nu este permisă apropierea de instalaţie. Toate aparatele electrice trebuie să fie legate la pămînt.

I.P. „Informaţia" c. 5368 | 43 459 | Lei 3

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VI

7

IULIE 1970

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI–46, TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

dr. docent *D. Bally*—şef laborator I.F.A.

1. Utilizarea metodelor fizicii neutronilor în studiul corpurilor solide 241

Petru Marius Dranca, Bucureşti,

2. Cercetări româneşti asupra fizicii propagării undelor electromagnetice în medii ionizate 249

Maria Zoran, Bucureşti

3. Distribuţia verticală a Rn^{222} şi a descendenţilor săi în atmosferă 252

Olimpia Zdrafcu I.P.B.

4. Combinaţii complexe chelate ale galiului, indiului şi taliului cu reactivi organici 258

Ing. *Victor Duşă* şi ing. *Clin. Herling*, Bucureşti

5. Băi de cuprare din electroliţi pe bază de pirofosfaţi, ... 266

Prof. *Eugen Novicicov*, Bucureşti.

6. Elemente de tehnologie a instruirii programate (I) 272

7. Noutăţi în ştiinţă – scurte ştiri 278

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ; **Teodor Bohăţiel**, asist. univ; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codrenu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof.univ.; (m. c. Acad. Repbulicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor şef

BIBL... SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Volumul VII, nr. 7 iulie 1970

UTILIZAREA METODELOR FIZICII NEURTONILOR IN STUDIUL CORPURILOR SOLIDE *

Dr. doc, *D. Bally* Şef de laborator I. F. A.

I. *Introducere.* Progresul realizat în ultimul sfert de veac în domeniul construcţiei reactorilor nucleari experimentali, a condus la crearea posibilităţii folosirii lor pentru cercetări în domeniile cele mai variate ale ştiinţei şi tehnicii, în particular pentru cercetări în domeniul fizicii stării solide.

Într-un reactor nuclear, mulţimea neutronilor termici este constituită din neutroni în echilibru termic cu moleculele sistemului moderator. Covîrşitoarea lor majoritate, au energii mai mici de 100meV (1meV = $= 10^{-3}$ eV). Adeseori se foloseşte denumirea de neutroni reci pentru o submulţime a neutronilor termici şi anume a neutronilor cu energii mai mici de 5 meV.

Lungimea de undă λ a undei asociate neutronului este corelată cu energia lui, E, prin relaţia :

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2m}\frac{1}{E}} \tag{1}$$

unde h este constanta lui Planck ($h = 6{,}6252.10^{-27}$ ergi sec) iar m masa neutronului ($m = 1{,}67474 \times 10^{-24}$ g). Din egalitatea (1) rezultă imediat că neutronilor termici ($E < 100$ meV) le corespund lungimi de undă mai mari de 1 Å (1 Å $= 10^{-8}$ cm).

Aşa dar, lungimile de undă în domeniul neutronilor termici sînt comparabile cu lungimile de undă în domeniul razelor X, şi deci ambele tipuri de radiaţii pot fi folosite pentru analiza structurală. Asemănările şi deosebirile dintre modalităţile de „observare" a aranjării atomilor şi moleculelor în corpurile cristaline prin difracţie de raze X şi neutroni termici vor fi discutate în prima parte a acestei lucrări.

Energiile caracteristice modurilor de mişcare ale atomilor şi moleculelor în corpurile cristaline, şi energiile neutronilor termici, se găsesc practic într-un acelaşi domeniu al scalei energiilor. Este de aşteptat dar, ca ciocnirea unui neutron cu un atom aparţinînd cristalului, să fie însoţită de excitarea sau dezexcitarea uneia din stările de mişcare caracteristice atomului ciocnit. Studiul interacţiunilor neutronilor cu corpurile cristaline poate conduce aşa dar la obţinerea unui ansamblu de informaţii privitoare la modurile de mişcare (la dinamica) ale atomilor şi moleculelor în corpurile cristaline.

A doua parte a lucrării este consacrată discutării tipurilor de informaţii privitoare la dinamica cristalină.

---

* Lucrare prezentată la Simpozionul SSFC „Fizica Solidului iradiat" care a avut loc la Cluj în aprilie 1970.

Neutronul este o particulă al cărei spin este 1/2. Ciocnirea lui cu un atom aparţinînd cristalului poate fi determinată fie de interacţiunea neutron- nucleu atomic, fie de interacţiunea moment propriu al neutronului--moment atomic, acesta din urmă fiind definit de electronii atomici aparţinînd păturilor imcomplet ocupate. Dat fiind că aceste momente atomice determină proprietăţile magnetice ale corpurilor cristaline, interacţiunea neutronilor cu substanţa poate fi folosită pentru studiul acestor proprietăţi. Ultima parte a lucrării cuprinde o succintă prezentare a posibilităţilor de studiu a structurilor magnetice prin împrăştiere de neutroni.

II. *Analiza structurală prin difracţie de neutroni.* Studiul interacţiunii razelor X cu corpurile cristaline a condus la stabilirea distribuţiei spaţiale şi intensităţii maximelor de difracţie ce apar în urma acestei interacţiuni.

Distribuţia spaţială a maximelor de difracţie poate fi stabilită cu ajutorul legii Bragg.

$$2\, d_{hkl} \sin\, \theta = n\lambda \qquad (2)$$

unde d_{hkl} este distanţa între două plane cristaline identice (prin h, k, l, 3 numere întregi, s-au notat indecşii cristalini), λ este lungimea de undă a radiaţiei incidente, n (un număr întreg) reprezintă ordinul de reflexie, iar θ este unghiul de alunecare al direcţiei de propagare a razei incidente pe planul cristalin (unghiul Bragg). Relaţia (2) esxprimă legătura ce trebue să existe între unghiul de alunecare al radiaţiei pe planul cristalin şi lungimea ei de undă, pentru ca diferenţa de fază între undele împrăştiate de două plane cristaline identice, separate la distanţa d_{hkl}, să fie un multiplu întreg de 2π.

Pentru stabilirea relaţiei (2) a fost necesară numai îndeplinirea de către radiaţia incidentă a condiţiei ca lungimea ei de undă să fie comparabilă cu distanţele interatomice. Această condiţie fiind satisfăcută şi de neutronii termici, aceeaşi relaţie va putea fi folosită pentru stabilirea distribuţiei spaţiale a maximelor de difracţie rezultate din interacţiunea neutronilor cu corpurile cristaline. Intensitatea maximelor de difracţie rezultate în urma interacţiunii razelor X cu planele cristaline, într-o primă aproximaţie întru totul satisfăcătoare pentru prezenta discuţie, se arată a putea fi egală cu :

$$I_{hkl} = I_0 \left(\frac{e^2}{m_0 c^2} \right)^2 |F_{hkl}|^2 \, \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \, e^{-2M} \, \frac{\lambda^3}{4 \sin \theta} \, \frac{\delta V}{V^2} \qquad (3)$$

unde I_0 este intensitatea radiaţiei incidente, e, m, şi c sînt sarcina electrică a electronului, masa lui şi viteza luminii, θ este unghiul Bragg, λ lungimea de undă a radiaţiei incidentè, V-volumul celulei elementare a cristalului studiat, δV—volumul cristalin scăldat de fascicolul incident de radiaţii, iar factorul e^{-2M} (factorul de temperatură sau factorul Debye), exprimă probabilitatea ca sistemul de atomi ce formează cristalul, deşi supus agitaţiei termice, să împrăştie radiaţia incidentă ca un sistem perfect ordonat. Factorul $\lambda^3/4\sin\theta$ din relaţia (3) este determinat de schema optică a (de geometria) experienţei de difracţie ; în diferite variante experimentale el depinde în mod diferit de θ, fiind însă mereu proporţional cu λ^3. Aşa dar, primul şi ultimii trei factori în relaţia (3) nu depind de natura radiaţiei incidente. Ceilalţi trei factori sînt însă determinaţi de natura radiaţiei.

Radiația X este împrăștiată coerent de către atomii ce formează cristalul, în urma interacțiunii lor cu electronii atomici. Amplituduinea undei împrăștiate coerent la distanța unitate de către un atom, dacă amplitudinea undei incidente este egală cu unitatea, se arată a putea fi scrisă ca fiind egală cu :

$$A_a = \frac{e^2}{m_0 c^2} kf \qquad (4)$$

unde primii doi factori caracterizează intracțiunea radiației cu un electron, k este o mărime ce depinde de starea de polarizare a radiației incidente), iar f este factorul atomic. Factorul atomic, exprimînd efectele de coerență între undele împrăștiate de diferiții electroni atomici, depinde de raportul $\sin\theta/\lambda$ și este egal cu Z (numărul atomic) pentru valoarea zero a acestui raport. Dacă celula elementară a cristalului conține mai mulți atomi, atunci amplitudinea undei împrăștiate coerent la distanța unitate de către acești atomi, în cazul în care amplitudinea undei incidente este egală cu unitatea, va fi :

$$\text{Celula elem. } A = \frac{e^2}{m_0 c^2} Fk \qquad (5)$$

unde F, factorul de structură, depinde de factorii atomici ai atomilor și de aranjarea lor în celula elementară.

Relația (5) poate fi imediat transcrisă pentru cazul difracției de neutroni. Pentru aceasta, este suficient a defini în locul mărimii (4) o altă mărime care să caracterizeze amplitudinea undei împrăștiate coerent, în urma interacțiunii neutronului cu nucleul atomic. Această mărime se numește „lungimea de împrăștiere". Spre deosebire de mărimea A_a, care depinde de raportul $\sin\theta/\lambda$ prin intermediul factorului atomic, mărimea b nu depinde de acest parametru. Așa dar pentru cazul difracției de neutroni,

$$I_{hkl} = I_0 |F'_{hkl}|^2 e^{-2M} \frac{\lambda^3}{4\sin\theta} \frac{\delta V}{V^2} \qquad (6)$$

unde de data aceasta, F'_{hkl} factorul de structură pentru neutroni depinde de lungimile de împrăștiere ale atomilor conținuți în celulele elementare și de aranjarea acestora.

Diferiții izotopi ai aceluiași element chimic avînd nuclee atomice diferite au lungimi de împrăștiere ale căror valori sînt diferite. Practic, în totalitatea cazurilor, constituenții corpurilor cristaline sînt elementele chimice, ce de regulă reprezintă amestecuri de izotopi. În acest caz, lungimea de împrăștiere ce trebuiește introdusă în factorul de structură, reprezintă media ponderată pentru compoziția izotopică a lungimilor de împrăștiere a izotopilor naturali.

Comparînd valorile lungimilor de împrăștiere (b), pentru cîteva elemente chimice cu valorile lui A_a ce caracterizează împrăștierea coerentă a razelor X pentru $(\sin/\lambda) = 0$, se poate vedea că în general valorile mărimilor b sînt mai mici decît cele ale mărimilor A_a. Așa dar, este de așteptat ca intensitatea maximelor de difracție în cazul difracției de ne-

utroni, la aceeaşi intensitate a fasciculului incident, să fie mai mică decît aceea a maximelor corespunzătoare, obţinute prin difracţie de raze X. Acestui dezavantaj se adaugă acela că intensitatea fasciculelor de neutroni astăzi accesibile este sensibil mai mică decît aceea a fasciculelor de raze X. Avantajul major al metodelor de analiză structurală prin difracţie de neutroni constă în aeeea că ele permit localizarea atomilor "uşori" cu numere atomice mici şi a atomilor cu numere atomice vecine. În primul caz, folosirea metodelor de analiză structurală prin difracţie de raze X este puternic îngreunată de faptul că atomii „uşori" şi atomii „grei" prezenţi în cristal au factori atomici puternic diferiţi, în timp ce lungimile de împrăştiere pentru cele două categorii de atomi pot avea valori comparabile.

În cel de al doilea caz, vecinătatea atomilor în tabelul periodic detemină valori apropiate ale factorilor atomici pentru raze X, în timp ce lungimile de împrăştiere, dependente numai de proprietăţile nucleare, pot avea valori sensibil diferite. Aşezarea relativă în cristal a acestor categorii de atomi, foarte anevoioasă prin difracţie de raze X, devine posibil a fi stabilită prin difracţie de neutroni.

III. *Studii de dinamica cristalelor, efectuate prin împrăştiere de neutroni.* Un fascicul monoenergetic de neutroni, caracterizat prin valoarea E_0 a energiei şi prin vectorul de undă $\vec{K}_0$, interacţionînd cu un atom aparţinînd unui cristal, poate ceda sau poate primi energie prin excitarea sau dezexcitarea modurilor de mişcare caracteristice reţelei. Evident că, în virtutea principiului conservării energiei, cantitatea de energie primită sau cedată de reţea, trebuieşte să fie egală cu diferenţa dintre energiile iniţială şi finală a neutronului.

Dacă $\vec{r}^*_{hkl}$ este un vector al reţelei inverse (un vector normal la planele cristaline de indecşi $k.h.l$ şi a cărui mărime este egală cu inversul distanţei dintre plane), atunci legea Bragg poate fi scrisă astfel:

$$\vec{K} - \vec{K}_0 = 2\pi\vec{r}^*_{hkl} \qquad /7/.$$

$\vec{K}$ şi $\vec{K}_0$, vectorii de undă ai neutronului după şi înainte de ciocnire, fiind egali ca mărime.

În cazul în care ciocnirea neutron-atom în cristal, este urmată de excitarea sau dezexcitarea modurilor de mişcare caracteristice atomilor în cristal, mărimile vectorilor $\vec{K}$ şi $\vec{K}_0$ încetează a mai fi egale:

$$\vec{K} - \vec{K}_0 = 2\pi\vec{r}^*_{hkl} + \vec{q} \qquad /8/.$$

unde $\vec{q}$ este un vector de undă al „reţelei". Relaţia (8) împreună cu cea care exprimă principiul conservării energiei:

$$E_0 - E = \hbar\omega \qquad /9/.$$

pot fi folosite pentru acumularea prin metodele fizici neutronilor, a informaţiilor privitoare la dinamica cristalină.

În cadrul acestor metode experimentale, pot fi măsurate în valoare absolută sau în unităţi arbitrare, trei tipuri de secţiuni eficace: dublu diferenţiale, diferenţiale şi totale. Prima mărime, caracterizează posibilitatea ca un neutron, venind cu energia iniţială E_0, să fie împrăştiat sub un unghi θ, în intervalul de unghi solid $\Omega \div \Omega + d\Omega$, cu energia finală cuprinsă în intervalul $E \div E + dE$, această mărime se notează $d^2\sigma/d\Omega dE$.

Cea de a doua mărime, notată $d\sigma/d\Omega$, caracterizează posibilitatea ca un neutron să fie împrăştiat sub un unghi θ, în intervalul de unghi solid $\Omega \div \Omega + d\Omega$. În sfîrşit, cea de a treia mărime, caracterizează probabilitatea ca un neutron să-şi schimbe direcţia de mişcare (să fie scos din facsicul) în urma împrăştierii pe atomii ce constitue substanţa cristalină; ea se notează cu σ_s.

Una din schemele experimentale curent folosită pentru măsurarea acestor trei tipuri de mărimi este reprezentată în figura 1. Principiul fizic al acestei scheme este „împrumutat" din tehnica experimentală folosită în domeniul razelor X. Colimatorul introdus în canalul reactorului, defineşte un fascicul practic plan paralel ce cade pe o placă monocristalină. În funcţie de cristalul monocromator folosit şi de înclinarea planelor cristaline reflectante faţă de axul fasciculului, vor fi reflectaţi Bragg numai neutronii a căror lungime de undă λ, satisface egalitatea (2). Cel de al doilea colimator delimitează fasciculul reflectat. Pentru măsurarea secţiunilor totale, axul detectorului se aduce în poziţia în care coincide cu axul acestui din urmă colimator. Măsurarea numărului de neutroni ce ajung la detector, cu proba scoasă din calea fasciculului monocromatic (N_0), şi cu proba introdusă în fascicul (N), permit determinarea „transmisiei" (T) a probei ($T = N/N_0$); logaritmul acestei mărimi este proporţional cu secţiunea eficace totală. Stabilirea dependenţei mărimii σ_s de E_0 energia neurtonilor, impune schimbarea energiei fasciculului monocromatic; pentru aceasta cristalul monocromator şi detectorul se rotesc, cu viteze al căror raport este evident 1/2, faţă de un ax perpendicular axului fasciculului incident şi conţinut în planul cristalin reflectant.

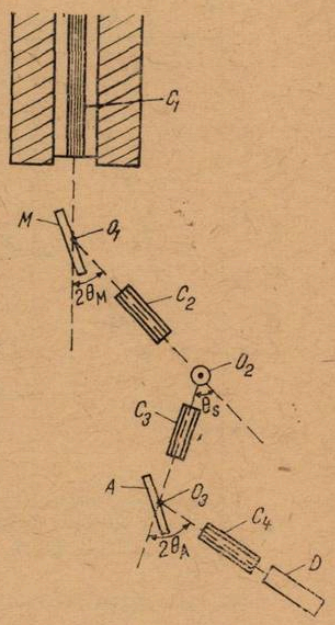


Fig. 1. — Schema de principiu a unui spectrometru de neutroni cu trei axe.

Pentru măsurarea secţiunilor eficace diferenţiale proba se aşează în calea fasciculului monocromatic, după cel de al doilea colimator. Un al treilea colimator, împreună cu detectorul, se rotesc în jurul unui ax, perpendicular pe planul definit de axele primelor două colimatoare şi care trece prin probă. Măsurarea numărului de neutroni împrăştiaţi sub un anumit unghi şi raportarea lui la numărul neutronilor incidenţi, conduce la găsirea mărimii căutate : $d\sigma/d\Omega$.

În sfîrşit pentru măsurarea secţiunilor eficace dublu diferenţiale, după cel de al treilea colimator se introduce un monocristal analizor, urmat de un al patrulea colimator şi de detector. Din nou conform relaţiei (2) pentru un anumit unghi de împrăştiere, acest al doilea cristal permite efectuarea analizei spectrale a facsiculului împrăştiat.

Schema experimentală descrisă, reprezentînd numai una dintre variantele experimentale larg folosite astăzi în domeniul fizicii neutronilor, ilustrează posibilităţile de măsurare a celor trei tipuri de secţiuni eficace. În cele ce urmează se va arăta modul în care fiecare dintre aceste secţiuni, poate fi corelată cu proprietăţile microdinamice ale cristalului studiat.

În cazul în care împrăştierea este coerentă, secţiunea eficace dublu diferenţială va prezenta valori maxime pentru grupele de mărimi E, $\vec{K}$, ce satisfăcînd relaţiile (8) şi (9), corespund unui transfer de energie $\hbar\omega$ şi unui vector de undă $\vec{q}$, propriu reţelei cristaline ce a interacţionat cu fasciculul de neutroni. Devine astfel posibilă, determinarea relaţiilor de dispersie: $\omega(\vec{q})$. Pentru exemplificare, în *figura 2*, sînt reprezentate rezultate de acest tip obţinute prin studii de împrăştiere a neutronilor. Din

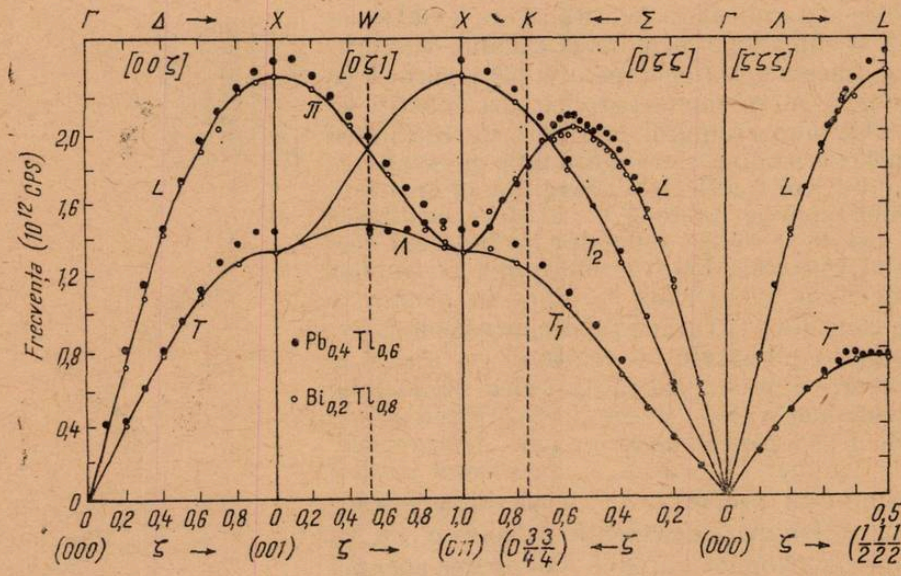


Fig. 2. — Relaţiile de disperise pentru aliaje ale plumbului şi bismutului. /3/

analiza datelor experimentale astfel obţinute, se mai pot obţine deasemeni informaţii privitoare la constantele de forţă ce caracterizează interacţiunea interatomică.

În cazul în care împrăştierea este incoerentă, din măsurarea secţiunilor eficace dublu diferenţiale se poate deduce direct spectrul de frecvenţe proprii cristalului. În *figura 3*, pentru exemplificare este reprezentat un asemenea spectru.

Măsurătorile de secţiuni eficace diferenţiale în cazul împrăştietorilor cristalini, conduc în principal la determinarea structurii corpului studiat. Modul în care un asemenea studiu poate fi efectuat a fost discutat în paragraful precedent, în care s-a arătat că intensitatea maximelor de difracţie este proporţională cu modulul patrat al factorului de structură. Cunoaşterea tipurilor de atomi prezenţi în cristal şi deci a lungimilor lor de împrăştiere permite determinarea modului de aranjare al atomilor, prin măsurarea unui număr suficient de mare de valori $|F_{hkl}|$.

Măsurătorile de scţiuni eficace totale de împrăştiere, mărimi determinate de totalitatea modurilor de interacţiune neutron-atom în cristal permit de asemeni, în anumite cazuri, obţinerea de informaţii privi-

toare la dinamica atomilor în cristal. Un asemenea caz este acela al cristalelor constituite din molecule ai căror atomi au mase puternic diferite. Hidrura de zirconiu constituie un exemplu pentru această categorie de substanțe. Într-un asemenea caz interacțiunea neutronului cu atomul de hidrogen legat, este analoagă interacțiunii lui cu un oscilator armonic izo-

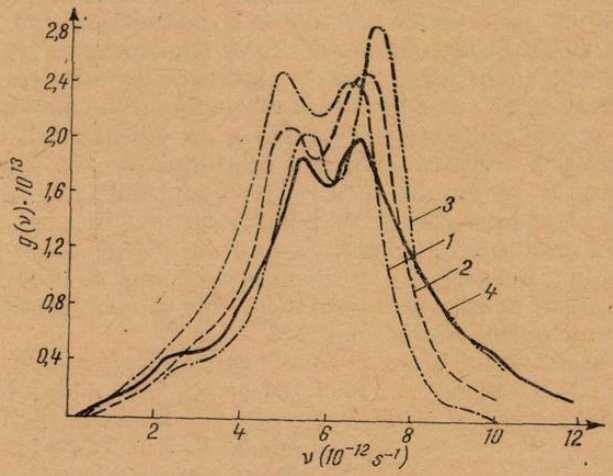


Fig. 3. — Spectrul de frecvență al vanadiului. /4/.

trop. Schimburile de energie neutron-oscilator vor trebui să corespundă energiilor caracteristice „excitărilor" sau „dezexcitărilor" oscilatorului. În *figura 4*, este reprezentată dependența de energia neutronilor incidenți

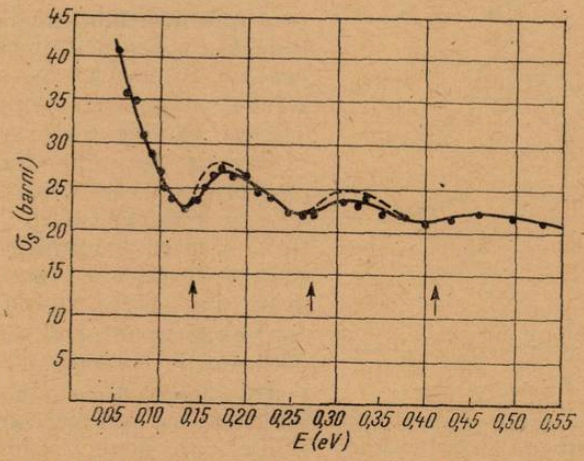


Fig. 4. Secțiunea eficace de împrăștiere a hidrogenului în hidrura de zirconiu. /5/

a secțiunii eficace totale de împrăștiere corespunzătoare atomului de hidrogen legat în hidrura de zirconiu. Se observă că secțiunile măsurate prezintă o succesiune de maxime și minime ce corespund, așa cum era de așteptat, tocmai acestor valori „rezonante" ale energiei neutronilor.

IV. *Împrăștierea neutronilor în substanțe magnetice.* Datorită momentului propriu, neutronul poate interacționa cu momentele magnetice definite în structura corpului cristalin. În cazul corpurilor cristaline feromagnetice, antiferomagnetice sau ferimagnetice, ordonarea momentelor magnetice definește o „rețea magnetică" care în general, nu coincide cu rețeaua atomilor. Fasciculul de neutroni incident pe un asemenea criatal, este împrăștiat coerent pe rețeaua momentelor magnetice, dînd naștere astfel unei „imagini de difracție magnetică" ce se suprapune peste „imaginea de difracție nucleară". De data aceasta, factorul de structură își schimbă expresia : el este determinat de aranjarea momentelor magnetice în celula elementară a rețelei magnetice și de mărimea amplitudinii de împrăștiere magnetică. Această din urmă mărime la rîndul ei, se arată a fi egală cu produsul $(e^2/m_0c^2)\ \gamma\ S\ f$ unde e, m_0 și c au semnificațiile deja cunoscute, γ este momentul magnetic al neutronului exprimat în magnetoni nucleari, S este numărul cuantic de spin al atomului împrăștietor, iar f este factorul atomic magnetic. Această din urmă mărime, spre deosebire de factorul atomic pentru raze X, este determinată numai de configurația electronilor aparținînd păturior incomplet ocupate.

Dezvoltarea metodelor experimentale și în particular a procedeelor experimentale de a obține neutroni polarizați, au condus la posibilitatea separării „împrăștierii coerente magnetice" de „împrăștierea coerentă nucleară". S-a obținut astfel pentru prima dată posibilitatea de a „observa" rețeaua mometelor magnetice și de a determina prin metode de investigație microscopică, mărimea momentelor magnetice.

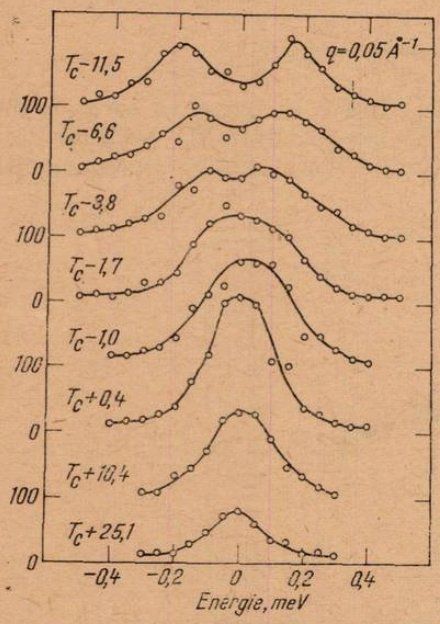


Fig. 5 — Secțiunea eficace dublu diferențială pentru împrăștierea magnetică a neutronilor în fier, în vecinătatea temperaturii Curie. /6/

Rețeaua momentelor magnetice, ca și aceea a nucleelor este caracterizată prin anumite moduri de mișcare. Procedeele experimentale ce pot fi utilizate pentru observarea acestei dinamici a rețelei magnetice, sînt în principiu aceleași ca cele descrise în paragraful precedent. Metodele fizicii neutronilor au permis astfel studierea undelor de spin și a dependenței lor de temperatură. Pentru exemplificare în figura 5, sînt reprezentate rezultatele obținute în studiul ferului, lofolosindu-se procedeul experimental descris la începutul paragrafului precedent. Se poate astfel vedea că secțiunea eficace dublu diferențială, la temperaturi suficient de ridicate ale probei studiate (ferul), dar mai mici decît temperatura Curie, prezintă două maxime corespunzătoare excitării sau dezexcitării undelor de spin. Aceste mărimi dispar odată cu încălzirea obiectului peste temperatura Curie, domeniu în care rețeaua momentelor magnetice încetează a mai exista.

V. *Concluzii.* Metodele fizicii neutronilor și-au găsit o largă utilizare în studiile privind fizica corpului solid. Ele au contribuit atît la

lărgirea considerabilă a posibilităților de „observare" a structurii corpurilor cristaline cît și la crearea posibilităților de determinare a mărimilor ce caracterizează dinamica rețelei. Dificultățile experimentale legate de utilizarea acestor metode, sînt cu prisosință compensate de cantitatea importantă de informații esențial noi ce pot fi acumulate cu ajutorul lor. În cuprinsul acestei lucrări, s-a urmărit numai exemplificarea, pe cîteva cazuri caracteristice,a avantajelor metodelor fizicii neutronilor. Rezultatele obținute în diferite laboratoare din lume, în particular în laboratorul de fizica neutronilor al Institutului de fizică atomică, privind studiul tranzițiilor de fază de ordin II, a tranzițiilor de fază de ordin I, a structurilor bidimensionale, au demonstrat eficacitatea acestor metode de cercetare și au determinat utilizarea lor curentă, în rezolvarea problemelor actuale ale fizicii stării solide.

BIBLIOGRAFIE

1. *G. B. G. E. Bacon* — Neutron Diffraction — Oxford 1962.
2. *D. Bally* — Împrăștierea neutronilor termici Ed. Academiei R. S. România, 1966.
3. *S. C. Ng.* — *B. N. Brockhouse* Neutron Inelastic Scattering, Vol. 1, p. 253. I. A. E. A. Viena 1968.
4. *W. Gläser* — *F. Carvalho* — G. EHRET. Inelastic Scattering of Neutrons, Vol. 1. p. 99 I. A. E. A. Viena 1965
5. *W. L. Whittemore* — *A. W. Mc. Reynolds.* Phys. Rev. 113—806—1959.
6. *M. F. Collins* — *V. J. Minkiewicz* — *R. Nathans* — *L. Passel* — *G. Shirane* Phys. Rev. 179 — 417 — 1969.
7. *G. Caglioti.* — Current problems im neutron scattering C. N. E. N. Casaccia Center 1968 p. 13.
8. *W. Marshall* — *R. D. Lowde.* Raports on Progress in Physics Vol. 31 Part. II*k*1968 p. 705

CERCETĂRI ROMÂNEȘTI ASUPRA FIZICII PROPAGĂRII UNDELOR ELECTROMAGNETICE IN MEDII IONIZATE

DRANCA PETRU MARIUS

I. *Introducere.* Propagarea undelor electromagnetice la mari distanțe a fost pusă în evidență pentru prima oară în anul 1901 de către cercetătorul italian Guiglemo Marconi care a realizat o legătură intercontinentală între Cornovaglia în Europa și Terranova aparținînd continentului Nord-American. Această legătură părea imposibilă în virtutea teoriilor cunoscute la acea epocă asupra propagării undelor electromagnetice.

Astfel legătura realizată a demonstrat că teoriile cunoscute pe atunci, asupra propagării undelor electromagnetice, erau insuficiente, determinînd formularea mai multor ipoteze, care să permită explicarea propagării undelor la mari distanțe.

S-au emis ipoteze asupra existenței unei zone în atmosfera înaltă cu proprietatea de a curba traiectoria undelor făcîndu-le să urmeze curbura suprafeței terestre.

În anul 1902 Kennelly și Heaviside, unul independent de celălalt, au emis ipoteza existenței unui strat conductor în regiunile înalte ale atmosferei. Heaviside a avansat și ipoteza că o atare regiune trebuie să fie datorată existenței ionilor pozitivi și negativi produși probabil de acțiunea radiației solare.

În anul 1924 experiențele lui Breit și Tuve, care au construit primele sonde ionosferice verticale, cu impulsuri de unde electromagnetice au demonstrat existența zonei presupuse de Kennelly și Heaviside. În anul 1925 ipotezele capătă o confirmare definitivă în urma experiențelor efectuate de Appleton și Barnet, care au folosit însă spre deosebire de Breit și Tuve sondaje cu unde electromagnetice continui.

E.V. Appleton a continuat cercetările în acest domeniu, dînd explicații asupra unor fenomene de absorbție și reflecție a undelor de diferite frecvențe, prin prezența mai multor straturi cu anumite densități de ionizare, avînd compoziții electronice și ionice bine delimitate.

Conform teoriilor sale rezultă că ionosfera cuprinsă între 80 și circa 500 km altitudine este împărțită succesiv în cel puțin patru pături diferite, care au fost notate în ordinea înălțimilor cu literile D, E, F_1, F_2, de către majoritatea autorilor, sau uneori chiar cu numele cercetătorilor care au contribuit cel mai mult la studierea ionosferei.

Aceste pături trebuiau să sufere mari schimbări de la zi la noapte, și în funcție de anotimp, pentru a se putea explica majoritatea fenomenelor propagării undelor electromagnetice în ionosferă.

În virtutea acestor ipoteze, la baza cărora stătea prestigiul științific incontestabil al lui E.V. Appleton, s-au efectuat cercetările și explicațiile fenomenelor propagării undelor electromagnetice, timp de mai multe decenii.

Mii de cercetători din diferite părți ale lumii și-au interpretat rezultatele experiențelor prin prisma acestui punct de vedere, E.V. Appleton obținînd o autoritate importantă în lumea științifică.

2. *Cercetările românești.* În țara noastră teoriile lui E.V. Appleton au avut un mare ecou, mai ales în lumea inginerească. Cursurile de specialitate în domeniul propagării undelor electromagnetice ținute în institutele noastre de învățămînt superior au folosit în întregime la explicarea propagării undelor în ionosferă, teoria straturilor ionizate.

Datorită posibilităților materiale mai restrînse în trecut, nu s-au efectuat decît foarte puține cercetări proprii directe asupra ionosferei, nedispunîndu-se de aparatura necesară, care era deosebit de costisitoare.

Întemeietorul școlii românești de cercetare în domeniul fizicii ionosferei , este incontestabil Acad. Prof. Th. V. Ionescu. Acesta și-a început activitatea de cercetare asupra fenomenelor electrice în medii ionizate încă din anul 1929 antrenînd ulterior pentru o perioadă și pe C. Mihul.

Ca urmare a experiențelor de laborator efectuate, Th. V. Ionescu găsește o prină frecvență de absorbție a aerului ionizat, pentru $\lambda=950$ cm. El explică această absorție ca datorîndu-se ionilor negativi moleculari de oxigen, formați prin ionizarea aerului.

Din această perioadă el își concentrează atenția asupra ionilor moleculari ai diferitelor gaze creind ulterior teorii proprii originale deosebit de importante, cu mari implicații în explicarea fenomenelor fundamentale din plasma rece.

Prima lucrare referitoare la propagarea în ionosferă a undelor electromagnetice la care a lucrat Th. V. Ionescu împreună cu C. Mihul, a durat din 1933 pînă în 1935 cînd rezultatele au fost publicate în „Journal de Physique".

Timp de peste 10 ani Th. V. Ionescu a continuat cu pasiune și perseverență studiul fenomenelor electromagnetice în gaze ionizate antrenînd un număr de fizicieni români la cercetările efectuate în această perioadă. Au lucrat astfel sub conducerea sa Irina Mihul, Ionica Cerchez, Vitale

Majeru, Vasile P. Mihul, şi alţii. Un număr mare de lucrări publicate în domeniul interacţiunii dintre undele electromagnetice şi diferitele medii ionizate, au adus prestigiul ţării noastre în publicaţiile străine de valoare mondială, ca şi în cele româneşti. Ca urmare a cercetărilor efectuate, Th. V. Ionescu clarifică teoretic şi experimental proprietăţile ionilor negativi moleculari şi contribuţia lor la fenomenele fundamentale din gazele ionizate.

Aceste realizări au stat la baza cercetărilor ulterioare la care au fost atraşi Vasile P. Mihu, Octav C. Gheorghiu, Teodor Bohăţiel, Maria Comănescu, Dumitru C. Ionescu şi alţii.

Încă din anul 1950, Th. V. Ionescu a arătat că oxigenul molecular se găseşte şi la înălţimi de 300 km contrar punctului de vedere recunoscut mult timp, că de la 100 km nu se mai găseşte decît oxigen atomic. Aceasta deoarece reflexiile „critice" de la aceste înălţimi indicau prezenţa ionilor negativi moleculari de oxigen. Tot la această dată a afirmat pe baza cercetărilor efectuate în laborator, *că nu există decît o singură pătură ionizată*, stratificarea ionosferei fiind o ipoteză neconformă cu realitatea naturală.

Ca urmare a acestor concepţii şi a verificărilor efectuate în laborator timp de mai mulţi ani, în anul 1956 Th. V. Ionescu publică în „Revue de Physique" explicaţia fenomenelor fundamentale ionosferice, pornind de la existenţa unui singur strat ionizat, fără discontinuităţi, sau zone, pe baza interacţiunii dintre undele electromagnetice şi ionii negativi moleculari de oxigen. Relaţiile teoretice fundamentale publicate în această lucrare, permit calcularea cu precizie a „frecvenţelor critice"', ca frecvenţe de rezonanţă ale ionilor negativi moleculari de oxigen, explică complet mecanismul fundamental ionosferic, permiţîndu-ne alegerea celor mai bune frecvenţe pentru legături la mare distanţă, uşurînd considerabil prognozele asupra propagării ionosferice a undelor electromagnetice de diferite frecvenţe.

Tabelele publicate în această lucrare arată o foarte bună concordanţă între frecvenţele critice calculate conform metodei preconizate şi cele găsite de către numeroşi cercetători, în ionosferă.

Totodată formulele publicate au permis extinderea la un domeniu de frecvenţe mult mai larg, decît cel folosit în mod normal, autorul indicînd şi alte frecvenţe critice, necunoscute la acea dată, care au fost ulterior găsite fie în natură, fie în laborator de către cercetători, exact acolo unde au fost indicate.

Cercetările ce au continuat şi continuă şi în prezent, au adus şcolii româneşti de fizica propagării undelor electromagnetice în medii ionizate, aprecieri binemeritate pe plan mondial, datorită valoroaselor lucrări ce au fost publicate.

3. — *Concluzii.* Contribuţia cercetătorilor români la studierea fenomenelor legate de propagarea undelor electromagnetice în medii ionizate, a adus rezultate de mare prestigiu internaţional ţării noastre. Deosebit de importantă este concluzia că ionosfera nu este stratificată aşa cum s-a presupus mult timp sub influenţa teoriilor lui E.V.Appleton. Dat fiind prestigiul acestuia în lumea ştiinţifică internaţională a fost un act de mare curaj al şcolii româneşti să susţină teorii contrarii, şi este deosebit de remarcabilă tenacitatea cu care părintele şcolii româneşti de fizica ionosferei Th. V. Ionescu a susţinut timp de decenii, concluziile cercetărilor româneşti în acest domeniu, în lumea ştiinţifică internaţională.

Punctul de vedere al şcolii româneşti a fost confirmat în mod strălucit în prezent, atît prin sondajele ionosferice efectuate cu rachete, cît mai ales

cu ajutorul sateliților artificiali. Astfel s-a verificat experimental că ionosfera nu este stratificată, confirmîndu-se în întregime lucrările lui Th. V. Ionescu publicate cu ani înainte de lansarea primului sputnic.

Pe plan mondial încă din 1960 publicațiile științifice au început să renunțe la punctul de vedere că ionosfera este stratificată, astfel chiar și J.A.Ratchiffe unul din elevii eminenți ai lui E.V.Appleton, în lucrarea sa „Phyisics of the upper atmosphere" renunță la teoria straturilor, sub imperiul realităților fizice incontestabile în prezent.

BIBLIOGRAFIE

1) *E. V. Appleton* and *M. A. Barnet* — vol. 115 pag. 333 —1925
2) *E. V. Appleton* — Proc. Phys. Soc vol. 37 pag. 160—1925
3) *B. Breit* and *M. Tuve* — Ph. R. vol. 28 pag. 554—1926
4) *E. V. Appleton* — Proc. Phys. Soc. vol. 41 p. 2 pag 43—1928
5) *E. V. Appleton and I. A. Ratchiffe* — Pr. R. S. vol. 117 A pag. 576—1928
6) *E. V. Appleton* — W. S. JIEE vol. 7. pag. 257—1932
7) *E. V. Appleton* — JIEE vol. 71 pag. 642—1932
8) *S. S. Kirby, L. A. Berkner and D. M. Stuart* — P. I. R. E. vol. 22 pag. 481—193
9) *Th. V. Ionescu și C. Mihul* — Le Journal de Phis. et le Radium t. VI pag. 35—1935
10) *V. P. Mihu — C. R.* t 207 pag. 51—1938
11) *Th. V. Ionescu* — Disquitiones Matematicae et Physicae t I fasc 3—4—1941.
12) *V. Majeru* — Annales Scientifiques de l'Universite de Jassy Sec. I t XXVII pag. 136—1941
13) *V. P. Mihu* — Annales Scientifiques de Université de Jassy t XXVII pag. 241—1941
14) *Th. V. Ionescu* — Bulletin de la Société Roumaine de Physique t 42 pag. 80—1942
15) *Th. V. Ionescu* — C.R. t—225—pag. 232—1947
16) *Th. V. Ionescu și V. P. Mihu* — Studii și cercetări de fizică t III pag. 71—1952
17) *Th. V. Ionescu* — Bul științific Acad. RPR t IV. Nr. 3 pag. 599—1952
18) *Th. V. Ionescu* — Bul științific Acad. RPR t V nr. 1. pag. 215—1953.
19) *Th. V. Ionescu* — Bulș științific Acad. RPR t VI nr. 2 pag. 339—1954
20) *Th. V. Ionescu* — Revue de Physique t I pag. 19—1956
21) *Th. V. Ionescu și Octav C. Gheorghiu* — Revue de Physique t IV—1959
22) *I. A. Ratchiffe* — Physics of the upper atmosphere — Cambridge Uni. — 1960
23) *Th. V. Ionescu și Maria Comănescu* — Revue de Physique t 26 nr. 3 pag. 899—1966
24) *Th. V. Ionescu și D. C. Ionescu* — Revue de Pysique t 12 nr. 9 pag. 848—1967
25) *Th. V. Ionescu* — Revue de Physique t 13 nr. 1 pag. 68—1968

DISTRIBUȚIA VERTICALĂ A Rn^{222} ȘI A DESCENDENȚILOR SĂI IN ATMOSFERĂ

ZORAN MARIA

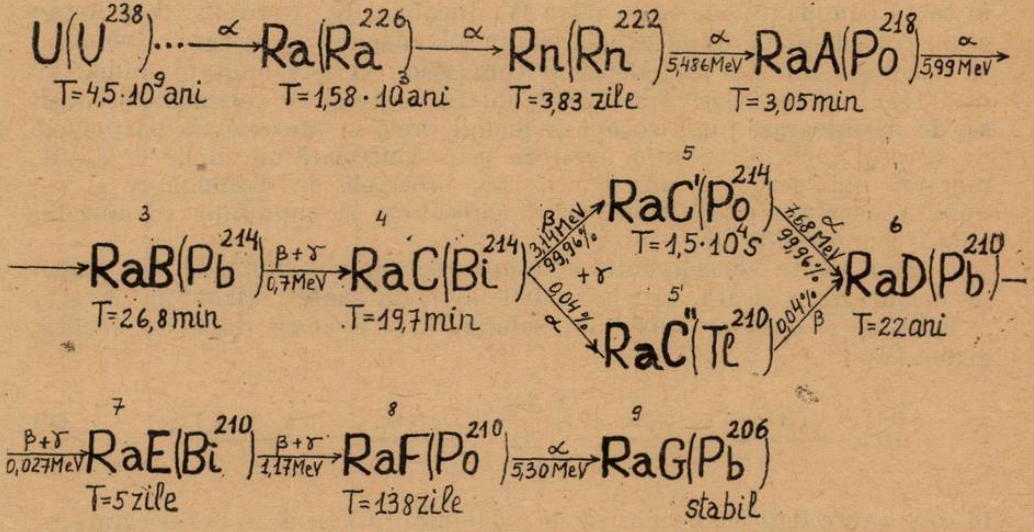
Gazul cunoscut sub numele de radon are o pondere însemnată în radioactivitatea atmosferică naturală. El se formează prin dezintegrarea mineralelor de uraniu (U^{238}) aflate în crusta terestră, și ajunge la suprafața pămîntului sub formă de emanații, care sînt difuzate prin capilarele solului și apoi transportate la mari înălțimi prin difuzie turbulentă și convecție.

Numeroase studii au stabilit că radonul, care este neutru din punct de vedere electric, există în stare neutră în atmosferă.

Așa după cum prezintă schema de dezintegrare radioactivă din seria U^{238} dată mai jos, gazul radon se dezintegrează dînd naștere la descendenți, care fiind metale grele se atașează la particulele de aerosol na-

tural cum sînt : particule de sare produse prin evaporarea apei de mare, particule de sol şi rocă dispersate de către vînt, material emanat de erupţiile vulcanice, produşi de combustie rezultaţi din arderile industriale etc.

Pe această proprietate de ataşare a produşilor de dezintegrare ai radonului la particulele de aerosol se bazează tehnica măsurătorilor cu filtre selective, care permite nu numai analiza radioactivităţii atmosferice dar şi stabilirea corelaţiei între spectrul dimensional al aerosolului şi ti-



— Schema de dezintegrare radiactivă a Rn.

purile de radionuclizi corespunzători. De asemenea particulele mici din aer, pe lîngă faptul că sînt purtători de substanţe radioactive au şi funcţia de nuclei de condensare sau nuclei Aitken pentru vaporii de apă sau de altă natură. Astfel pot fi studiaţi produşii de dezintegrare ai Rn ^{222} aflaţi în masele de aer de la nivelul norilor, prin măsurarea activităţilor lor din precipitaţiile colectate la sol.

Pentru a studia distribuţia pe verticală a radonului şi descendenţilor săi trebuie pentru început să ştim distribuţia sa la nivelul solului.

Deoarece mecanizmul de exhalare al radonului este puternic influenţat de condiţiile locale de sol şi atmosferă, variabile, se pot stabili relaţii cantitative numai pentru modelele simplificate aşa cum a procedat Israel (1959). Acesta a considerat condiţia de echilibru pentru transportul prin difuzie al emanaţiei de Rn spre suprafaţa Pămîntului şi a ţinut seama de faptul că numai 10 % din producţia de emanaţie de radon la echilibru evadează în sol înainte de a se dezintegra în particulele solului, obţinînd pentru concentraţia emanaţiei în aerul de la nivelul solului o expresie de forma :

$$n_{ao} = n_{so}\sqrt{\frac{k}{K}} \qquad (1)$$

în care $n_{so} = \frac{w}{\lambda}$ — concentrația emanației în aerul solului neperturbat din straturile adînci; k — constanta de difuzie cinetică; K — constanta de difuzie turbulentă; w — viteza de producere în sol; λ — viteza de dezintegrare radioactivă a Rn. Valorile concentrațiilor emanațiilor de radon măsurate în vecinătatea solului sînt în bună concordanță cu rezultatele teoretice obținute de Israel, fiind pentru zonele continentale de ordinul 10^{-16} Curie/cm^3.

Studiul distribuției verticale a Rn și descendenților săi a fost tratat în toată complexitatea sa de către W. Jacobi și K. André în 1963. Astfel ei au considerat că după exhalarea din sol, răspîndirea în aer a radonului se datorește difuziei turbulente și convecției și este limitată numai de dezintegrarea radioactivă a nuclidului. În contrast cu emanația, produșii săi de dezintegrare fiind izotopi de metale grele se atașează la particulele de aerosol încît distribuția acestora este controlată nu numai de dezintegrarea radioactivă și difuzie, ci și de procesele de sedimentare și așa numita „spălare", prin transportul aerosolilor la suprafața pămîntului odată cu precipitațiile.

Din aceste considerente concentrația unui radionuclid din lanțul de dezintegrare al Rn, într-un punct de coordonate orizontale x și y și înălțime z, deasupra nivelului solului, ($z = 0$) este dată de ecuația generală:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \underbrace{\nabla(K\nabla n_i)}_{A} - \underbrace{\vec{u}\nabla n_i}_{B} + \underbrace{\vec{v}_i \frac{\partial n_i}{\partial z}}_{C} + \underbrace{\lambda_{i-1} n_{i-1}}_{D} - \underbrace{(\lambda_i + \Lambda_i)}_{E} n_i \qquad (2)$$

în care i este indicele de poziție al nuclidului în lanțul de dezintegrare — numărarea începe de la Rn^{222} pentru care $i = 1$ etc. (vezi schema de dezintegrare), $\vec{u}(u_x, u_y, u_z)$ — viteza vîntului; K — coeficientul de difuzie turbulentă; $\vec{v}_i$ — viteza de sedimentare medie a nuclidului i (conform cu sedimentarea particulelor lor purtătoare ($v_1 = 0$, pentru că Rn^{222} nu se atașează la aerosoli); λ_i — constanta de dezintegrare radioactivă a nuclidului i; Λ_i — viteza de transport medie a nuclidului i, produsă de spălare și ploaie. ($\Lambda_1 = 0$)

Termenii A, B, C, D, E, au respectiv următoarele semnificații: A — contribuția amestecului turbulent; B — constribuția convecției; C — sedimentarea particulelor; D — formarea nuclidului i din precedentul (i — 1) în lanțul de dezintegrare; E — transportul produs de spălare și ploaie.

Pentru studierea distribuției verticale în condiții staționare la viteze constante ale Rn^{222}, se obțin profile de echilibru ale Rn^{222} din ecuația (2), dacă $\frac{\partial n_i}{\partial t} = 0$.

Ecuația(2) se rezolvă făcînd anumite considerații simplificatoare:

1. $\frac{\partial n_i}{\partial x} = \frac{\partial n_i}{\partial y} = 0$ (distribuție orizontală izotropă)

2. $u_z = 0$ (în majoritatea cazurilor u_z este mult mai mică decît viteza de difuzie turbulentă verticală)

3. $v_i = 0$ pentru particulele radioactive naturale de rază medie sub 1. (Sedimentare gravitațională neglijabilă)

4. $\Lambda_i = \Lambda = \text{ct.}$ (independentă de altitudine și egală pentru toți descendenții — relație aproximativ adevărată în troposferă; această ipoteză este necesară numai pentru RaD și RaF, deoarece pentru descendenții de viață scurtă ai Rn^{222} $\lambda_i \gg \Lambda_i$.

Cu aceste supoziții se pot obține profilele de echilibru vertical al Rn^{222} și ale descendenților săi, din următorul sistem de ecuații diferențiale rezultat din ecuația generală cu condițiile impuse:

$$\frac{d}{dz}\left(K\frac{dn_1}{dz}\right) - \lambda_1 n_1 = 0 \quad \text{(a)}$$

$$\frac{d}{dz}\left(K\frac{dn_i}{dz}\right) + \lambda_{i-1}n_{i-1} - (\lambda_i + \Lambda)n_i = 0 \quad \text{(b)} \qquad (3)$$

pentru $i > 1$

Sistemul (3) se rezolvă impunînd următoarele condiții la limită:

1. $\int_0^\infty \lambda_1 n_1 dz = E_1$

activitatea totală a Rn^{222} într-o coloană verticală de aer

unde E_1 = viteza de exalare a Rn^{222} din suprafața solului ($z = 0$);

2. $E_i = 0$ pentru $i > 1$;

3. $n_i(z = 0) = 0$ pentru $i > 1$;

4. $n_i(z \to \infty) \to 0$ pentru $i = 1, 2, 3, \ldots$

Deoarece coeficientul de difuzie turbulentă K este o funcție complicată de înălțime, viteza vîntului, temperatură și stabilitate atmosferică, soluțiile sistemului de ecuații (3) s-au putut da numai după trasarea unor profile tipice anumitor situații meteorologice pentru $K = K(z)$. S-a constatat că în toate situațiile coeficientul de difuzie turbulentă crește cu altitudinea z în troposferă, urmînd o lege aproximativ liniară sau de forma z^n. În tropopauză și stratosferă, K scade și apoi rămîne constant. S-au putut astfel trasa profilele teoretice ale radonului, tipice pentru profilele coeficienților de difuzie K. Profilele de Rn ^{222} calculate sînt comparabile direct cu rezultatele măsurătorilor deasupra ariilor continentale.

Această situație se vede în figura 1. în care sînt prezentate comparativ profilele obținute de către Wexler în timpul a două zboruri peste Ohio, și cele teoretice.

În ceea ce privește distribuția de Rn în tropopauză și stratosferă teoria prezice și experiența confirmă că radonul poate să străbată prin tropopauză și stratosfera joasă numai în perioadele de amestec turbulent vertical sau convecție puternică, cum ar fi în cazul formării norilor cumulonimbus. Această comportare a sa face ca radonul să fie folosit ca trasor în studiul schimbului maselor de aer între troposferă și stratosferă. În analiza de pînă acum a distribuției pe vericală a Rn ^{222} s-au considerat profilele continentale. Situația va fi inversă pentru profilele verticale oceanice. Figura 1 prezintă de asemenea rezultatele obținute de către Wexler. În interiorul continentului, la Ohio, se vede o pronunțată scădere cu altitudinea și sensul ascendent al fluxului de Rn, în timp ce pe coastele de West (California) cu aer de origine maritimă situația este inversă și fluxul de Rn este descendent înspre suprafața oceanului

Pe această bază se poate studia originea maselor de aer care au staționat în regiuni de aer uscat sau de apă, și se pot stabili traiectoriile lor.

În continuare voi analiza succint produșii de dezintegrare ai radonului. Pentru cei de viață scurtă RaA, RaB, RaC, teoria prezice echilibrul radioactiv secular cu Rn. Adică să fie satisfăcută o relație de tipul :

$$n_1\lambda_1 = n_2\lambda_2 = \ldots = n_i\lambda_i$$

unde n_i este concentrația radionuclidului $i (i = 1, 2, \ldots)$ iar

λ — constanta de dezintegrare radioactivă a nuclidului i.

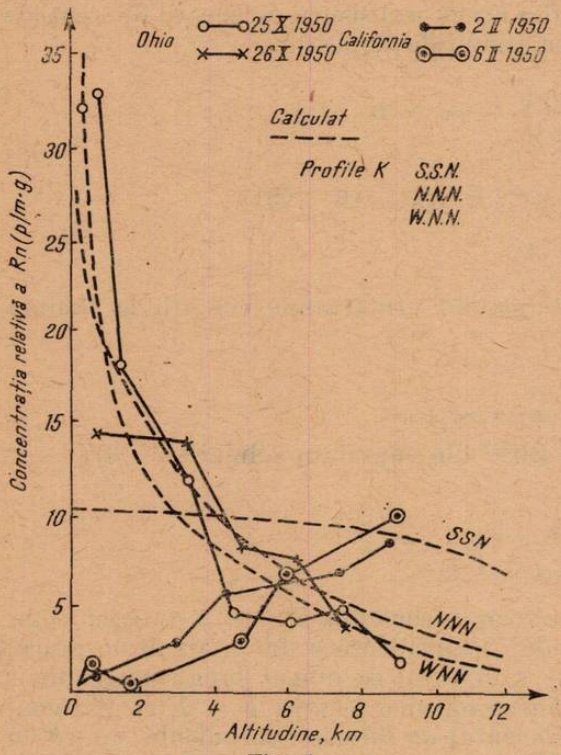


Fig. 1

— Experimental Wexler (1955) OHIO 25.10.1950; 26,10. 1950 California. 2. 02. 1950; 6,02, 1950 Calculat...profile K SSN; NNN; WNN

S-a constatat că în aerul din vecinătatea solului echilibrul radioactiv al Rn^{222} cu descendenții săi RaA, RaB, RaC, este perturbat de depozitarea produșilor de dezintegrare la suprafața pămîntului.

La înălțimi mai mari rapoartele pentru RaB/Rn și RaC/Rn, sînt aproximativ egale dar mai mici decît pentru RaA/Rn.

Un factor esențial la realizarea echilibrului radioactiv pentru Rn și primii săi descendenți este turbulența aerului care micșorează deviația de la echilibru lîngă sol și o mărește la înălțimi mari.

Din măsurători simultane, efectuate în stratul de aer din vecinătatea solului pentru Rn ^{222} cu ajutorul camerelor de ionizare sau de scintilație, și pentru RaB și RaC prin metoda filtrelor, s-a stabilit că în condiții meteorologice normale raportul RaC/Rn este 0,4 — 0,5.

Echilibrul radioactiv pentru RaB și RaC se atinge numai în timpul perioadelor de inversiune puternică din timpul nopții și dimineața.

Compararea rezultatelor teoretice cu cele experimentale demonstrează :

— posibilitatea obținerii de informații asupa vitezelor de amestec ale aerului din vecinătatea solului (0 — 10m);

— determinarea vîrstei aerosolului asociat radionuclizilor RaB și RaC cunoscînd că spectrul dimensional al aerosolului asociat se situează, după Lockart și colaboratorii săi (1965), în ordinul de mărime sub 0,3μ diametru.

Măsurarea deviației de la echilibrul radioactiv între RaA, RaB și RaC, într-un nor de ploaie sau în apa de ploaie ne furnizează o imagine a pro-

cesului de spălare" care se produce în nor. Această metodă pusă la punct de către Bhandari și Rama constă în determinarea curbei de dezintegrare — creștere a activității totale a RaC în prezența radionuclizilor părinți RaA și RaB.

Pentru descendenții de viață lungă RaD, RaE și RaF, distribuția verticală este limitată de procesele de „spălare" și antrenare cu ploaia în troposferă. Toate profilele calculate prezintă o ușoară creștere a concentrațiilor de RaD și RaF în troposferă.

În 1960 Burton și Stewart, pe baza măsurătorilor de distribuție verticală a RaD și RaF deasupra Angliei, în timpul unei perioade de cîteva luni, au observat o ușoară creștere a concentrației cu altitudinea în troposferă — rezultat care concordă destul de bine cu teoria.

În stratosferă se înregistrază un maxim al concentrațiilor de RaD și RaF între 20 și 30 km, explicat prin lipsa de precipitații la aceste înălțimi. În ceea ce privește profilul vertical al RaE, acesta este aproximativ identic cu profilul pentru RaD deoarece acești radionuclizi sînt practic în echilibru radioactiv.

Chamberlain (1957) a stabilit că RaD este atașat cu certitudine la nucleii de condensare, fapt care permite folosirea sa ca trasor al aerosolului atmosferic. Experiența bazată pe studiul RaD arată că timpul de înmagazinare mediu al aerosolilor în regiunile joase ale troposferei este de ordinul 4-14 zile și în stratosferă de ordinul anilor. Timpul de înmagazinare mediu al aerosolilor în troposferă este puternic influențat de mecanismul de transport al aerosolilor și de schimbul vertical, de precipitațiile care aduc la sol particulele aflate la nivelul de condensare, precum și de sedimentare.

Mișcarea turbulentă în troposferă poate să transporte spre sol particulele de aerosol fără să producă precipitații ,formîndu-se așa numitele „depuneri" de substanțe radioactive pe suprafețe solide cum sînt vegetația sau solul ,unde să fie reținute.

Măsurătorile de Rn ^{222} și descendenții săi, efectuate prin diferite metode precum și calculele teoretice dezvoltate sînt menite să ne procure cît mai multe informații în problema circulației maselor de aer și a mecanismului de schimb între troposferă și stratosferă, ca și în studiul poluării atmosferice cu aerosoli.

De asemenea studiul radonului și al produșilor săi de dezintegrare prezintă un interes deosebit în fizica norilor și precipitațiilor și în ionizarea atmosferei.

Pentru o cunoaștere mai aprofundată a Rn și descendenților săi din atmosferă în scopul studierii problemelor de importanță capitală în fizica atmosferei enunțate mai sus, se impune cu necesitate perfecționarea metodelor de investigație și studierea problemei în vasta complexitate a dependențelor de parametrii meteorologici.

BIBLIOGRAFIE

1. C. L. *Lindeken* — Determin. gradului de echilibru între Rn^{222} și descendenții săi din atmos. cu ajutorul spectroscopiei α" — Journal of Geophysical Research vol. 73, nr. 8, aprilie 1968 p.
2) N. *Yano* — Măsurarea prafului radioactiv natural în atmosferă cu ajutorul precipitatorului electric — Papers in Meteorology and Gepohsics, Tokio vol. XII nr. 3—4, p. 277 dec. 1961
3) C. *Yunge* — Chimia aerului și radioactivitatea — Acad. Press 1963

4) *W. Jacobi și K. Andre* — Distribuția verticală a Rn^{222}, Rn^{222} și a produșilor lor de dezintegrare în atmosferă. Journal of Geophysical Research vol. 68, nr. 13, Julie 1963, p. 3799—3813.
5. *L. Machta* — Radonul și alți radioizotopi în atmosferă. Journal of Geophysicql Research vol. 68, nr. 13, Julie 1963, p. 3815
6.) *G. Schumann* — Investigația descendenților radonului — J. of G. R. vol. 68, nr. 13, Julie 1963 pg. 3867—3869
7) *G. Schumann* — Folosirea radioizotopilor cu timpi de viață lungă pt. a obține timpii de înmagazinare și vitezele de amestec ale aerosolilor — Analele Anului Geofizic internațional 1959, Acad. Press

---

COMBINAȚII COMPLEXE CHELATE ALE GALIULUI, INDIULUI ȘI TALIULUI CU REACTIVI ORGANICI

Chelați metalici conținînd liganzi cu atom donor de azot

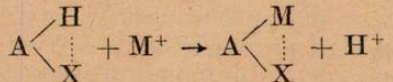
Asist. univ. *OLIMPIA ZDRAFCU*, I. P. B.

Galiul, indiul, taliul fac parte din grupa a III-a principală a sistemului periodic avînd următoarea structură electronică : $(n-1)\,d^{10}ns^2np^1$.

În combinații, galiul, indiul și taliul pot fi tri, bi și monovalenți, iar taliul monovalent. Tendința acestor elemente de a forma combinații cu valență inferioară și stabilitatea acestor combinații crește de la galiu la taliu.

Aceste elemente reacționează cu numeroși reactivi organici formînd combinații complexe chelate.

În procesul complexării apar cicluri de mai mulți membri, cele mai stabile fiind acelea de 5—6 elemente. Se consideră că la formarea complexului intern, reactivul organic se găsește sub forma de ciclu, adică între ionii de hidrogen, H^+, ionizabili și grupa donoare de electroni există o legătură înainte de a reacționa cu ionul metalic :



Aceste combinații sînt deosebit de importante prin aplicabilitatea lor în chimia analitică a acestor elemente.

1. *Combinații complexe cu aminele.*

Indiul formează cu etilendiamina o combinație complexă $In\,en_3\,Cl_3$, puțin stabilă care se descompune la cald pînă la $InCl_3$, după reacțiile :

$$[In\,en_3]\,Cl_3 \xrightarrow[-en]{40^\circ} [In\,en_2Cl_2]\,Cl \xrightarrow[-2en]{2800} InCl_3$$

Combinaţiile complexe ale taliului (III) cu etilendiamina au fost sintetizate pentru prima oară de Hieber [1] care a separat combinaţiile $TlenCl_3 \cdot H_2O$, $Tlen_2Cl_3 \cdot H_2O$, $Tlen_3Cl_3 \cdot 3H_2O$. Numărul de coordinaţie al taliului depinde de natura anionilor şi poate fi 4 sau 6.

Sutton [2] a măsurat conductibilităţile electrice şi a efectuat studii crioscopice în nitrobenzen asupra combinaţiilor $TlenX_3$ (X = Cl, Br, I). El a ajuns la concluzia că acest tip de combinaţii reprezintă electroliţi dimeri, adică sînt de forma $[TlenX_2]\ TlX_4$, iar combinaţiile TlX_3. 2n reprezintă monomeri de forma $[Tlen_2X_2]\ X$. Legătura dintre atomii de metal şi aminele bidentate din complecşii polinucleari se face prin molecule de legătură ale ligandului — Tl — NH_2 — CH_2 — CH_2 — NH_2 — Tl.

Ciclul $M\begin{cases} NH_2-CH_2 \\ \quad\quad | \\ NH_2-CH_2 \end{cases}$ conţine forma distorsată a etilendiaminei lipsită de centru de simetrie.

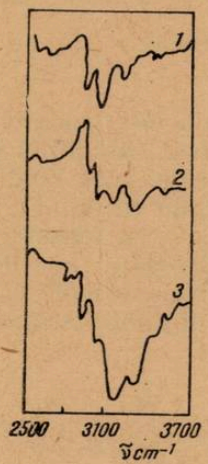


Fig. 1. Spectrele de absorbţie IR ale combinaţiilor complexe
1. $TlenCl_3$
2. $Tlen_2Cl_3$
3. $Tlen_3Cl_3$

Spectrele compusului $TlenX_3$ se deosebesc de cele de $Tlen_3X_3$, avînd un număr mai mic de benzi de absorbţie, aceasta din cauză că $TlenX_3$ conţine molecule centrosimetrice.

În soluţie alcoolică are loc reacţia de disociere:

$$2TlX_3 \rightleftharpoons TlX_4^- + TlX_2^+$$

Aceşti ioni solvataţi TlX_4^- şi TlX_2^+ au o configuraţie tetraedrică respectiv octoedrică. Octoedrul $TlX_2Sol_4^+$ (sol — molecule de solvent) apare distorsat găsindu-se în poziţia trans. Pe baza structurii ionilor $TlX_2Sol_4^+$ şi TlX_4^- se poate considera că procesul complexării TlX_3 cu aminele în soluţie alcoolică are loc după reacţiile:

$$TlX_2Sol_4^+ + Am \rightarrow TlX_2AmSol_2^+ + 2Sol \quad (1)$$

$$TlX_2AmSol_2^+ + Am \rightarrow TlX_2Am_2^+ + 2Sol \quad (2)$$

(Am — amină bidentată sau două molecule de amină mondentată).

Compusul $[TlX_2\,Am_2]\,X$ are o configuraţie trans.

Trecerea ionului TlX_4^- în $TlAmX_2^+$ are loc după reacţiile:

$$TlX_4^- + Am \rightarrow TlAmX_4^- \quad (3)$$

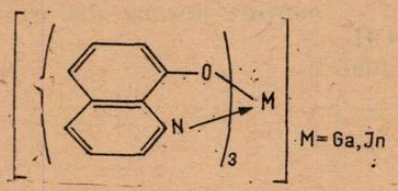
$$TlAmX_4^- + Am \rightarrow TlAm_2X_2^+ + 2X^- \quad (4)$$

care au loc după terminarea deplină a reacţiilor 1 şi 2. Din seria acestor compuşi $Tlen_3 Cl_3$ este combinaţia cea mai răspîndită şi uşor de sintetizat.

Taliul (III) formează complecşi covalenţi cu 1 — 2 propilendiamină [3] asemănători celor cu etilendiamina. Grupa metilică nesimetrică dă posibilitatea unui izomer în complexul metalic. S-au sintetizat 8 noi compuşi ai Tl (III) cu 1—2 propilendiamina cu următoarea compoziţie $TlX_3.nPn$ (n = 1—3; X = Cl, Br). Complecşii obţinuţi sînt combinaţii cristaline, solubile în apă şi alcool. În apă are loc hidroliza lor. Solubilitatea în alcool se micşorează pe măsura măririi numărului de molecule de ligand din combinaţii.

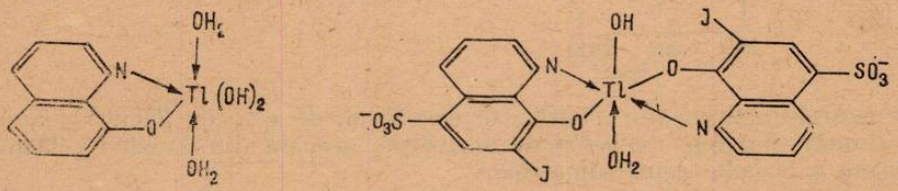
2. *Combinaţii complexe cu chinolină şi derivaţii ei.*

Galiul şi indiul (III) formează cu 8-hidroxichinolina complecşi de forma :



Reacţia taliului (III) cu 8-hidroxichinolină a fost studiată comparativ cu cea a ferronului (7 iodo—5 sulfuric—8 hidroxichinolina). PH-ul optim de reacţii pentru ambii reactivi este 3 — 8. Pe baza studiilor spectrofotometrice şi metodei seriei izomolare s-a stabilit că taliul (III) formează cu 8-hidroxichinolina un complex 1 :1 (Tl :R) şi cu ferron 1 :2. [4]

Ionul complexat în complexul 1 : 1 este $Tl(OH)_2^+$, iar în 1 : 2 este $Tl(OH)^{2+}$. În ambele cazuri ionii de taliu substituie în molecula reactivului un atom de hidrogen. Pe baza datelor obţinute structura acestor complecşi se poate reprezenta astfel :

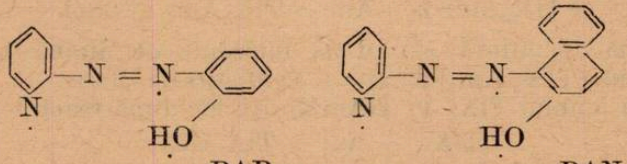


Aceşti reactivi se folosesc la dozarea gravimetrică a taliului în absenţa ionilor de clor care-l maschează.

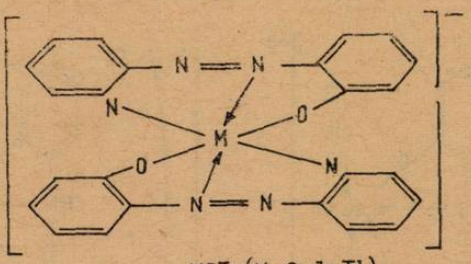
3. *Combinaţii complexe cu azo-combinaţii.*

Gruparea „azo" posedă proprietăţi donoare slabe, însă cînd se găseşte în poziţie orto cu un donor puternic formează combinaţii ciclice foarte stabile.

O mare importanţă o au compuşii 1(2piridilazo)-rezorcin (PAR) şi 1(2 piridilazo)-2 naftol (PAN) [5], liganzi care implică în coordinare azotul piridinic, grupa hidroxilică şi azotul grupei azo mai îndepărtat de nucleul heterociclic :



Chelaţii metalici ai galiului, indiului şi taliului (III) cu PAR au următoarea structură :



MR_2^- (M=Ga,Jn,Tl)

PAR este cel mai indicat reactiv pentru indiu în comparaţie cu PAN ; combinaţiile formate de el sînt solubile în apă, sensibilitatea reactivului e ridicată, complexul metalic este foarte stabil.

Condiţiile formării combinaţiilor indiului cu piridalozo combinaţii.

Reactiv	λ *max, nm*		$\Delta\lambda$ *nm*	domeniu de pH optim
	reactiv	complex		
PAN	470	550	80	4,3—6,0
PAR	415	500	85	6,5—8,0
4 metil — PAR	415	500	85	6,5—8,0
5 metil — PAR	415	500	85	6,5—8,0
5 Br — PAR	420	510	90	5,5—7,0

Aceşti reactivi se folosesc la determinarea fotometrică, spectrofotometrică, titrimetrică (ca indicatori metalocromici în prezenţă de complexon III).

În scopul îmbunătăţirii proprietăţilor indicatoare s-au introdus în ciclul piridilozo ioni electronegativi (brom în poziţiile 3,5). Creşterea selectivităţii derivaţilor bromuraţi permite determinarea spectrocomplexonometrică a indiului în prezenţa Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, etc.

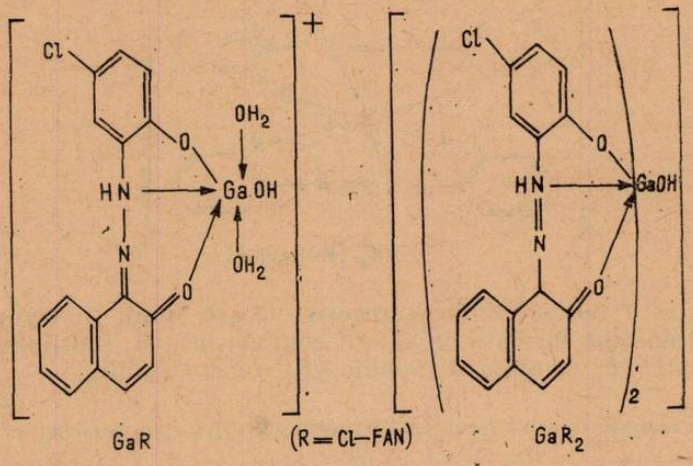
Prin studiul interacţiei galiului cu eriocrom negru R (2 naftolazo-O naftol-4 sulfuric acid) şi clorofenilazo naftol (Cl-FAN) s-a putut face o apreciere generală a acţiunii o-o' dihidroxoazo combinaţiilor asupra ionilor metalici [6]. Pe baza spectrelor de absorbţie s-a constatat că galiul formează cu fiecare din reactivi pînă la doi complecşi ; în mediu acid, pH < 5, GaR fluorescent şi la pH > 5, GaR_2 nefluorescent. De asemenea se apreciază că aceşti reactivi interacţionează cu ionii de galiu în formă tautomeră chinon-hidrazonă. Această trecere a formei tuatomere dihidroxoazo în chinon-hidrazonă constă în trecerea unei grupe hidroxi-fenolice $\geqslant C—OH$ în forma chinonică $> C = O$, formîndu-se un acid monobazic.

Ionul de galiu coordinat în complexul GaR_2 apare sub forma $Ga(OH)^{2+}$ deci complexul este neutru, iar în GaR sub forma Ga^{3+}, complexul fiind pozitiv.

S-a constatat de asemenea că galiul reacţionează şi cu o-o'-p-trihidroxoazocombinaţi dar în alte condiţii.

S-a studiat detaliat interacţia galiului cu sulfonaftolazo-rezorcin (SNAR) şi cu 2,2'—4 trihidroxoazo-benzen (TOAB) [7]. Din rezultatele

obținute prin metoda punctului isosbestic rezultă că în sistemul Ga-SNAR și Ga-TOAB se formează pînă la doi complecși cu raportul componenților Ga :R (1 :1) la pH = 3 și Ga :R de 1 :2 (pH = 6—7).



Constantele ionizării SNAR și TOAB.

(2.10^{-5}m SNAR sau TOAB; $\mu = 0{,}1$; $25 \pm 1°C$, $l = 10$ mm măsurarea lui D s-a făcut imediat după prepararea soluției, s-au făcut cîte 12 determinări în serii).

Compusul	Domeniul absorbției	*pH*	pK
SNAR	516—528	5,56—7,69	$pK_2 = 7{,}00 \pm 0{,}09$
	562—574	8,16—9,87	$pK_3 = 9{,}20 \pm 0{,}09$
TOAB	456—468	5,08—7,70	$pK_1 = 6.60 \pm 0{,}04$
	514—526	8,31—9,88	$pK_2 = 8{,}80 \pm 0{,}06$

Soluțiile complecșilor galiului cu SNAR se supun legii Baer pînă la concentrația de $2{,}4.10^{-5}$m(1,7 g/ml Ga), iar cele cu TOAB pînă la 4.10^{-5}m (2,8 g/ml Ga). Acești reactivi se folosesc mult în chimia analitică a galiului

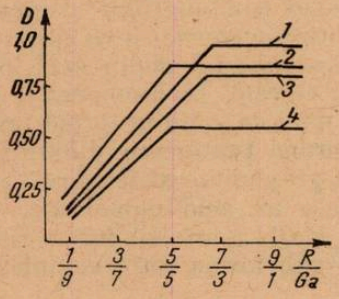
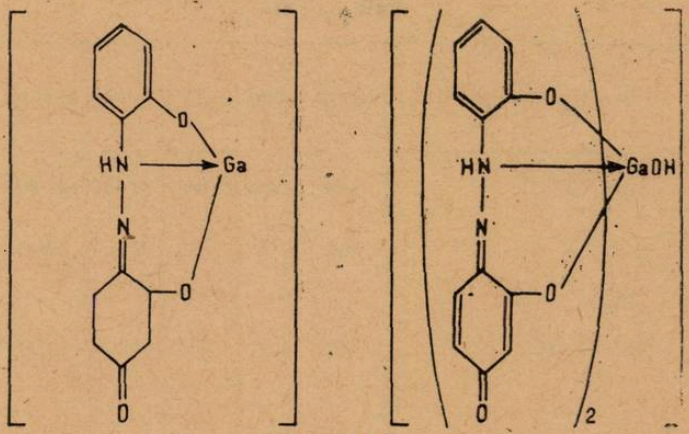


Fig. 2 Compoziția complecșilor galiului cu SNAR și TOAB

Metoda punctului isosbestic
1. SNAR (pH 6) 514 mm
2. SNAR (pH 3) 558 mm
3. TOAB (pH 7) 486 mm
4. TOAB (pH 3) 458 mm

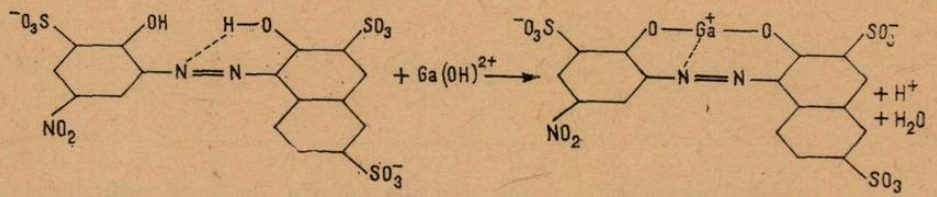
și indiului pentru determinarea lor fluorimetrică și fotometrică. Pe baza studiului gradului influenței concentrației ionilor H^+ asupra formării complecșilor, s-a arătat că în complexul 1 :1, galiul participă ca ion Ga^{+3}, iar în 1 :2 ionul $Ga(OH)^{+2}$.

De asemenea, se poate afirma că SNAR și TOAB coordinează galiul în formă tautomeră p-chinon-hidrazonă, adică ambele grupe hidroxilice din pozițiile o—o', rămîne pasive la reacții. Deplasarea hipsocromă a absorbției soluțiilor complecșilor în raport cu absorbția soluțiilor puternic acide ale reactivilor, explică faptul că în soluții puternic acide absorb lumina cationii formei tautomere chinon-hidroxoazo. Pe baza acestor afirmații, complecșii galiului cu trihidroxiazocombinați se pot formula astfel :



Monoazo derivații sării R care conțin gruparea o—o' dihidroxoazo sînt reactivi de perspectivă pentru determinarea galiului și indiului.

Mecanismul de reacții al sulfonitrofenol R cu galiu (III) poate fi reprezentat în felul următor [8] :

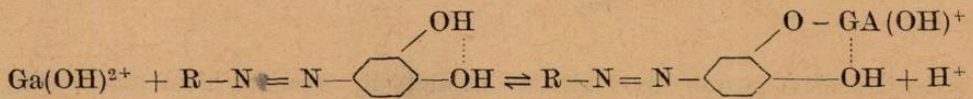


Constantele hidrolizei galiului au următoarele valori :

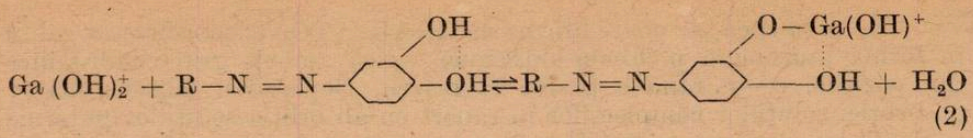
$$\eta_1 = 4{,}0 \cdot 10^{-2};\ \eta_2 = 7{,}16 \cdot 10^{-4};\ \eta = 5{,}44 \cdot 10^{-6}$$

iar constanta protonizării anionului reactivului $\sigma_1 = 8{,}13 \cdot 10^{11}$, $\sigma_2 = 1{,}58 \cdot 10^{16}$. În complexul cu acidul 3 — 4 dihidroxiazobenzen-2 carbaxilic [9] galiul participă sub forma ionilor hidratați $Ga(OH)^{+2}$ și $Ga(OH)_2^+$.

Prin determinarea numărului de ioni de hidrogen eliberați în procesul complexării s-au propus următoarelor mecanisme de reacții :



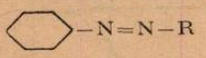
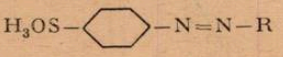
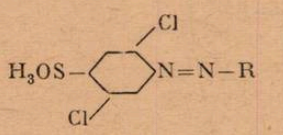
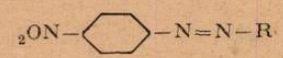
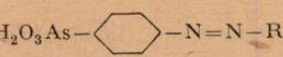
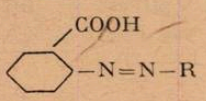
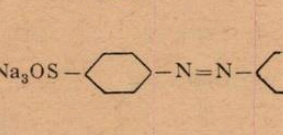
(1)



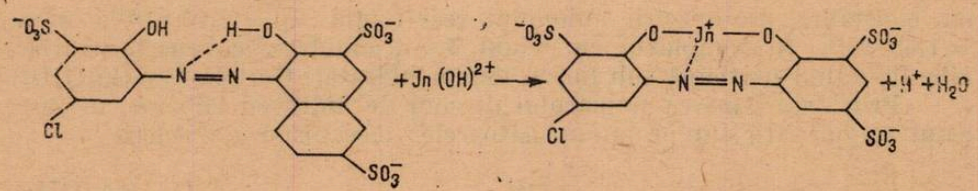
(2)

Dintre aceste două mecanisme cel mai evident este (2) (n = 0).

Caracteristicile spectrofotometrice ale unor reactivi R și ale combinațiilor lor cu galiul (GaR = 1 : 1)

Reactiv	λ_C exp	$\lambda_R$max	$\Delta\lambda$	ε_C exp	ε_R exp	$\Delta\varepsilon$	sensibilitate μg/ml
	460	360	100	10 500	2 000	8 500	0.041
	460	370	90	13 000	3 300	9 700	0.036
	480	380	100	13 200	2 700	10 500	0.033
	510	410	100	11 450	2 700	8 750	0.039
	470	370	100	11 000	4 700	6 300	0.055
	520	370	150	20 200	12 000	1 900	0.015
	490	370	160	7 000	1 250	5 750	0.006

Cei mai de perspectivă reactivi pentru indiu sînt 2—4 sulfoclorfenol R și 2-sulfonitro-fenol R[8]. Reacția indiului cu sulfoclorfenol R se observă la creșterea pH-lui cînd este posibilă hidroliza ionului de indiu la $In(OH^2)^+$; se presupune formarea următorului complex :

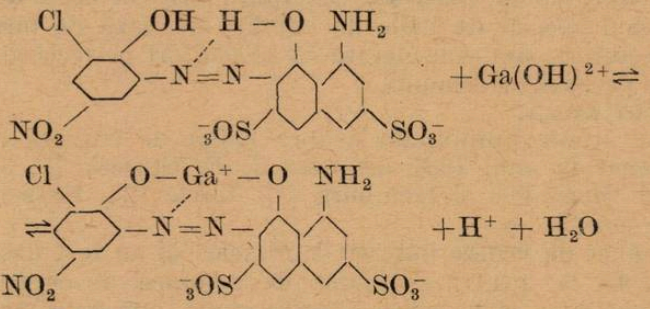


Acești reactivi permit determinarea indiului în prezența altor ioni ca Ca, Sr, Mg, Zr, Rb.

S-a observat că introducerea unor substituenţi, în special a grupelor nitro, în nucleul benzenic are o influenţă deosebită asupra mobilităţii hidrogenului grupei hidroxil, ceea ce duce la micşorarea constantei de disociere a hidroxiazo combinaţiilor.

Schimbarea atomului de clor [10] cu grupa nitro influenţează curbele de absorbţie a luminii a reactanţilor, măreşte de două ori coeficienţii molari ai complexului şi reactantului în condiţiile optime de reacţie. Valoarea optimă a pH-ului este 2.0.

Acidul R-clor verde C posedă o preponderenţă faţă de ceilalţi rectivi pentru galiu. Pe baza datelor experimentale şi de calcul, procesul de complexare are loc prin următorul mecanism :



Mecanismul de formare a complexului poate fi interpretat teoretic după valoarea pH-lui. Compuşii care nu conţin grupe hidroxil în nucleul benzenic nu dau reacţii analitice cu galiu. Pe baza datelor obţinute se poate stabili constanta de instabilitate a complexului.

$$K = \frac{(C_R - X)(C_{Ga^{3+}} - X)}{X} \qquad x = \frac{D - D_0}{I(\varepsilon_x - \varepsilon_R)}$$

Valoarea lui K este ordinul $1{,}14.10^{-5}$.

Aceşti reactivi permit determinarea urmelor de galiu în amestecuri şi pentru separarea lor de elementele care-l însoţesc. Se folosesc la determinarea analitică a acestor elemente.

Compuşii cu grupa azo reprezintă astăzi reactivi de perspectivă pentru determinarea fotometrică, fluorimetrică şi ca indicatori metalici şi titrarea cu complexon.

Pentru garantarea unei înalte sensibilităţi a determinării titrimetrice trebuie să existe o relaţie între stabilitatea complecşilor formaţi de elemente şi metal-indicatorii. Această relaţie depinde de natura elementului, de pH, de concentraţia soluţiei şi de alţi factori.

BIBLIOGRAFIE

1. *Hieber W* — Ber 61—556(1928)
2. *Sutton G.* I — Australian J. Chem 16—1134 (1963)
3. *Kulbo YA. F* — Zh. Neorgan Khim 11—3162 (1969)
4. *Nazarenko* V. A. — Zh. Analit. Khim 23 (6)—(1968)
5. *Dwivedi C.* L. — J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1) — 245(1966)
6. *Nazarenko* V. A. — Zh. Analit. Khim 22(4) — 518(1967)
7. *Snazarenko* V. A. — Zh. Analit. Khim 22(3)—346(1967)
8. *Saliknov* V. D. — Zh. Analit. Khii 23(4) 529(1968)
9. *Ostatskaya* E. R. — Zh. Analit. Khim 23(9) 1307 (1968)
10. *Deviatova* T. M — Zh. Analit. Khim 23(10)—(1968)

BĂI DE CUPRARE DIN ELECTROLIȚI PE BAZĂ DE PIROFOSFAȚI

Ing. *VICTOR DUȚĂ*, Ing. *CONSTANTIN HERLING*, București

În ultimele trei decenii s-au depus mari eforturi pentru înlocuirea electroliților de cuprare pe bază de cianuri, nestabili în timp și extrem de toxici.

În acest scop au fost propuse băi de cuprare pe bază de pirofosfați, de acid oxalic, cu rodanuri, cu sare Seignette, cu ferocianură de potasiu, cu trietanol-amină etc.

Din acest număr mare de electroliți, atenția cercetătorilor a fost atrasă în mod special de băile de cuprare pe bază de pirofosfați, care după mulți autori, sînt considerate ca înlocuitori perfecți ai electroliților de cuprare pe bază de cianuri.

1. *Scurt istoric.*

Primul studiu aprofundat asupra băilor de cuprare cu pirofosfați a fost efectuat în anul 1937 de către J. E. Stareck [1, 3]. Au urmat lucrările lui Ghersevici și Gomburg [4], Coyle [2], Ukșe și Levin [5], Passal [6], etc.

Din punct de vedere industrial primele băi au fost utilizate în anul 1941 în S. U. A. pentru obținerea de depuneri de cupru pe piese de zinc, aluminiu, oțel, și pe mase plastice avînd suprafețe metalizate. Mai tîrziu cercetările au fost continuate în U. R. S. S., Anglia, Germania, etc., căpătînd astăzi o largă importanță industrială.

2. *Componenții principali și rolul lor în electroliți.*

Componenții principali ai acestor băi sînt : sulfatul de cupru și pirofosfatul de sodiu sau de potasiu.

La amestecarea soluțiilor de sulfat de cupru și pirofosfat de sodiu se obține pirofosfat de cupru ($Cu_2P_2O_7$), o sare de culoare azurie, insolubilă de apă :

$$2\ CuSO_4 + Na_2\ P_2O_7 = Cu_2P_2O_7 + 2\ Na_2SO_4$$

Pirofosfatul de cupru se dizolvă în excesul de pirofosfat de sodiu și formează un complex, care disociază în soluție apoasă cu formare de ioni de cupru bivalenți (Cu^{2+}).

La pH = 7—9 complexul predominant în soluție pare a fi [6] :

$$[Cu\ (P_2O_7)_2]^{6-}$$

Cercetările mai recente [5,14] au arătat că pentru obținerea acoperirilor de cupru din băi de pirofosfați, de calitate superioară, este necesar a se păstra în electrolit raportul :

$$\frac{(P_2O_7)^{4-}}{Cu} = 25$$

Din cauza solubilității mai mari și al numărului de transport superior al ionului de potasiu, utilizarea pirofosfatului de potasiu în calitate de component al acestor băi este mai generală[15]. De remarcat că această superioritate a rețetelor cu săruri care conțin potasiu și nu sodiu nu este caracteristică doar complecșilor de pirofosfați, ci este generală majorității electroliților alcalini complecși cum ar fi cei cu cianuri, cu lactați sau cu stanați [5].

Pe lîngă cei doi componenți principali amintiți mai sus, electroliții de cuprare cu pirofosfați mai pot conține ca constituienți auxiliari : amoniac sau azotați [6, 15]. Cantitățile în care se introduc acești ingredienți în băi variază larg în funcție de compoziția băilor.

După unii autori [15] concentrația optimă a componenților băilor cu pirofosfați este dată în tabelul 1.

Tabelul 1

Concentrația optimă a componenților băilor cu pirofosfați

Componente	Concentrația g/l
Cu^{2+}	22—28
$(P_2O_7)^{4-}$	150—250
NO_3^-	5—10
NH_3	1—3

În cazul unor băi cu asemenea compoziție raportul $P_2O_7^{4-}/Cu^{2+}$ este de 7—8.

Excesul de pirofosfat în baie mărește conductibilitatea electrolitului și îmbunătățește dizolvarea anozilor. La temperatura obișnuită ionii de pirofosfați sînt supuși hidrolizei conform reacției [6,15] :

$$(P_2O_7)^{4-} + H_2O \rightarrow 2HPO_4^{2-}$$

Cu toate că ionii HPO_4^{2-} nu sînt complexați, ei ușurează dizolvarea anozilor și au o acțiune tampon binevenită [6, 15].

A. I. Ghersevici și L. V. Gomburg [4], plecînd de la soluția de pirofosfat de cupru, au demonstrat necesitatea introducerii în electrolit o dată cu pirofosfatul de sodiu și a ortofosfatului de sodiu disubstituit.

V. I. Lainer și G. F. Gomotkova [7] studiind curbele de polarizare la băile de cuprare cu pirofosfați, au ajuns la concluzia, că ortofosfatul de sodiul disubstituit îmbunătățește foarte mult aderența stratului de cupru.

Concentrația utilă de ortofosfat de sodiu disubstituit este de 75—100 g/l. Depășirea acestei limite micșorează conductivitatea electrolitului și intervalul de obținere a unor depuneri lucioase. Amoniacul de asemenea ușurează dizolvarea anozilor și mărește luciul depunerilor.

În timpul lucrului, ionul azotat NO_3^- este redus conform ecuației [6,15] :

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3\,H_2O$$

Adaosurile organice [8] introduse în băile de pirofosfați asigură obținerea unor depuneri cu structură microcistalină și aspect lucios.

3. *Cîteva rețete de băi.*

Experimentările făcute de autori, datele obținute din literatura de specialitate, precum și practica industrială din străinătate, recomandă utilizarea în producție a unor electroliți avînd compoziția :

Baia 1

$Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$	120—145 g/l
sau $Na_4P_2O_7$	70— 90 g/l
$Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$	85— 95 g/l
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	30— 35 g/l

Această rețetă este recomandată ca avînd o întrebuințare generală.

Baia 2

$Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$	140 g/l
$Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$	95 g/l
$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$	35 g/l

Această rețetă se remarcă printr-o mare simplitate, iar baia prezintă o mare ușurință în întreținere și este indicat a fi utilizată la cuprarea tablelor de fier și oțel pentru obținerea plăcilor trimetalice necesare executării formelor de tipar în procedeul de tipar ofset.

Baia 3

Specific pentru rețetele indicate de patentele americane și engleze sînt compoziții de băi ca acelea indicate în tabela 1.

Acești electroliți se numără printr-o finețe deosebită și o aderență foarte bună a depunerilor electrochimice de cupru.

Baia 4

Cu^{2+}	10 g/l
$(P_2O_7)^{4-}$	250 g/l
$C_2O_4^{2-}$	5—10 g/l

Baia nr. 4. este indicată pentru depunerea prealabilă a cuprului pe oțel. Autorii : Lainer și Borodina [13] o indică ca adecvată în industria metalurgică.

Baia 5

$K_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$	40 g/l
$Cu_2P_2O_7$	110 g/l
NH_3	3,2 g/l
Acidul citric	9,2 g/l

Baia nr. 5 este utilizabilă la depunerea cuprului pe aluminiu. Introducerea în baie a acizilor organici duce la îmbunătățirea considerabilă a aderenței, în timp ce folosirea în electroliții cu pirofosfați a ionilor de amoniu mărește calitatea depunerii, depunerea căpătînd un aspect microcristalin.

Pe lîngă aceasta, studiile au demonstrat că băile nr. 4 și nr. 5 au avantajul că lucrează la densități de curent și temperaturi de lucru mai ridicate.

4. Regimul de lucru al băilor cu pirofosfați.

Băile indicate pot lucra cu sau fără agitare mecanică. În cazul utilizării agitării se pot folosi densități de curent mai mari.

Regimul de lucru pentru băile nr. 1 și nr. 2

Densitatea catodică de curent (A/dm^2)	0,3—0,4
pH	7—9,9
Temperatura băii (°C)	20—40
Randament de curent (%)	70—95

Obs. : la agitarea mecanică se va creşte densitatea catodică de curent la 0,8 A/dm².

Regimul de lucru pentru băile nr. 3,4 şi 5.

Densitatea catodică de curent (A/dm²)	1— 7
Temperatura băii (°C)	20—40
pH	8,2—8,8
Randament de curent (%)	70—95

Băile lucrează cu agitare mecanică.

5. *Caracteristicile băilor cu pirofosfaţi.*

O analiză amănunţită asupra particularităţilor procesului catodic în băile de cuprare cu pirofosfaţi i-au dus pe E. A. Ucşe şi A. I. Levin [5] la concluzia că din aceste băi se pot obţine patru tipuri distincte de depuneri :

a) Acoperiri albastru-gris, deseori cu înfloriturі dispuse de la marginea de jos a catodului, în sus ;

b) Depuneri roz-lucioase, fin cristaline, netede şi dense ;

c) Depuneri maron ; la aceste depuneri partea inferioară a catodului este roză, lucioasă, iar partea superioară este de culoare maron închis ;

d) Depuneri spongioase, prost aderente, cu ridicături şi găuri (urme ale bulelor de hidrogen).

S-a stabilit că, formarea depunerilor spongioase, nedense, este determinată şi legată de degajarea de hidrogen. Această degajare de hidrogen nu depinde de concentraţia componenţilor electrolitului, ci de densitatea de curent critică.

Peliculele albastru-gris se formează la densităţi de curent nu prea mari, dar la concentraţii mici de cupru şi de pirofosfat în baie.

Formarea depunerii spongioase este strîns legată de începutul separării intense a hidrogenului şi corespunde cu căderea bruscă a randamentului de curent.

Depuneri dense, lucioase, cu microstructură fină se obţin la creşterea temperaturii de lucru, cît şi la o limitare corectă a concentraţiei de pirofosfat în baia de lucru.

Studiile făcute au demonstrat că la mărirea concentraţiei de cupru în electrolit, randamentul de curent creşte, pe cînd la creşterea concentraţiei de pirofosfat în baie, randamentul de curent poate creşte sau scădea ; aceste variaţii sînt întotdeauna neînsemnate [5].

Mărirea temperaturii, păstrînd celelalte condiţii constante, duce la creşterea randamentului de curent.

6. *Posibilităţile de utilizare a băilor de cuprare cu pirofosfaţi.*

În ultimele decenii electroliţii de cuprare cu pirofosfaţi şi-au găsit aplicare în industrie, căpătînd o importanţă deosebită în galvanotehnică. Un număr mare de patente : americane, sovietice, engleze şi germane au formulat condiţiile de lucru ale diferitelor băi cu pirofosfaţi şi în acelaşi timp au stabilit şi posibilităţile lor de utilizare.

Dintre acestea cele mai importante sînt :

— ca strat intermediar înaintea depunerilor de nichel sau de crom.

— la acoperirile decorative şi de protecţie la piesele mici ;

— la acoperiri de mase plastice metalizate :

— la acoperirea pieselor executate din oţel, aluminiu şi aliajele lor :

— la acoperiri circulare în diferite industrii, în acest scop pot fi utilizate asemenea băi la arămirea sîrmei de oţel, etc.

— şi-au găsit o largă întrebuinţare în industria poligrafică la cuprarea cilindrilor de tipar adînc şi la obţinerea plăcilor trimetal pentru tiparul plan.

7. *Concluzii*

Pe lîngă studierea bibliografiei cu privire la cuprarea în electroliţi cu pirofosfaţi, autorii articolului au efectuat o serie de lucrări de laborator. Aceste studii au avut scopul de a verifica concluziile prezentate de literatura de specialitate cît şi întocmirea unui tabel comparativ între băile de cuprare pe bază de cianuri şi pe bază de pirofosfaţi (tabelul 2)

O atentă studiere a tabelului comparativ între băile de cuprare cu cianuri şi cele cu pirofosfaţi duce la o serie de concluzii interesante :

— În privinţa structurii, compactivităţii, porozităţii şi a durităţii depunerilor obţinute, cele două feluri de băi sînt comparabile.

— În verificarea calităţilor unor reţete de băi utilizabile în producţie, un factor deosebit de important îl constituie aderenţa depunerii realizate. Din acest punct de vedere băile de cuprare cu cianuri păstrează o oarecare superioritate faţă de băile cu pirofosfaţi. Din reţetele de băi prezentate mai sus, la verificările efectuate de autori s-a constatat că depozite de cupru foarte aderente se obţin cu reţetele de băi nr. 3, nr. 4, nr.5 Legat de acest lucru s-a constatat că o influenţă foarte mare asupra aderenţei depunerii o are puritatea metalului pe care urmează a se efectua depunerea. S-au făcut încercări pe table de fier şi de aluminiu cu compoziţii diferite. Concluzia la care s-a ajuns a fost că în fiecare caz în parte trebuie să se aleagă reţeta de baie şi regimul de lucru adecvat materialului de bază. Cu electroliţii băilor nr. 4 şi nr. 5 s-au obţinut depozite de cupru foarte aderente. Prezenţa în compoziţia lor a acizilor organici determină creşterea aderenţei depunerilor.

— În ceea ce priveşte stabilitatea lor, băile de pirofosfaţi sînt foarte stabile în timp, dînd posibilitatea ca să se lucreaze cu ele în bune condiţiuni chiar la o temperatură mai ridicată decît aceea a mediului ambiant. Acest lucru constituie un mare avantaj, întrucît permite creşterea densităţii de curent în regimul de lucru şi totodată asigură un randament de curent ridicat.

— În ceea ce priveşte randamentul băilor, se constată că acesta este de 1,2—2 ori mai mare în cazul băilor cu pirofosfaţi decît în cazul băilor cu cianuri. Randamentul superior al băilor cu pirofosfaţi le indică foarte propice pentru utilizarea în instalaţiile industriale galvanice moderne.

— În ceea ce priveşte regimul de lucru, băile cu pirofosfaţi permit utilizarea unor densităţi catodice de curent mult mai ridicate decît cele cu cianuri, ceea ce determină o scădere accentuată a timpului de depunere, deci o mai raţională folosire a instalaţiilor galvanice.

— Băile de cuprare cu pirofosfaţi nu sînt toxice. Înlocuirea băilor cu cianuri, cu băi pe bază de pirofosfaţi elimină din producţie un agent foarte toxic cum este acidul cianhidric, micşorînd prin aceasta cheltuielile necesare pentru instalaţii de ventilaţie şi de ape reziduale, absolut necesare în cazul folosirii industriale a electroliţilor cu cianuri.

— Din datele prezentate de literatura de specialitate rezultă că şi în ceea ce priveşte preţul de cost, electroliţi cu pirofosfaţi sînt mai economici decît cei cu cianuri.

Tabelul 2

Comparație între băile de cuprare cu cianuri și cele cu pirofosfați

Nr. crt.	Termenul de comparație	Băi cu cianuri	Băi cu pirofosfați
1	2	3	4
1	Structura microcristalină	Foarte fină	Foarte fină
2	Capacitatea depunerii	Depunere densă	Depunere densă
3	Porozitatea depunerii	Neporoasă în strat mai gros de 10 microni	Neporoasă în strat mai gros de 10 microni
4	Regularitatea depunerii metalului pe suprafața catodului	Mai puțin uniformă	Mai uniformă ca în baia cu cianuri
5	Duritatea depunerii	Depunere dură de cupru	Depunere dură de cupru
6	Aderența depunerii	Foarte bună	Bună (băile 1 și 2). Foarte bună (băile 3, 4 și 5)
7	Puterea de dispersie	Foarte bună	De trei ori mai mică ca la băile de cianură
8	Stabilitatea băii	Cînd se lucrează la temperaturi mai ridicate se degajă acid cianhidric și dician	Se reglează doar pH-ul băii între 7—9.
9	Neutralitatea băii	Acțiune corosivă slabă asupra băilor executate din fier	Baie perfect neutră
10	Temperatura de lucru	20—40°C; la temperaturi mai mari de 30°C, pot avea loc degajări de acid cianhidric și dician	20—40°C
11	Randament de curent	45—55%	70—95%
12	Densitate de curent utilizată la depunere	0,3—0,8 A/dm²	0,3—7 A/dm²
13	Toxicitatea băii	Baie foarte toxică. Necesită a se lua măsuri speciale de protecție a muncii	Netoxică
14	Prețul de cost conform datelor luate din literatura sovietică de specialitate	De două ori mai mare ca acel al unei băi de cuprare cu pirofosfați	

Prin articolul de față, autorii au căutat să prezinte băile de cuprare pe bază de pirofosfați care asigură aventaje economice, o calitate superioară a depunerii, sînt stabile și lipsite de toxicitate. Considerăm că studiile asupra acestor băi se impune în continuare, pentru a fi introduse la scară industrială, date fiind avantajele certe ce se obțin.

BIBLIOGRAFIE

1. *J. E. Stareck* U. S. patent 2,01,121 (1937)
2. *G. T. Coyle* Proc. Am. Electroplaters Soc. 29, 113 (1941)
3. *J. E. Stareck* U. S. patent 2, 250, 556 (1941)
4. *A. I. Ghersevici și L. V. Gomburg*, Korozia i borba, U. R. S. S.
5. *E. A. Ukșe, A. I. Levin*, Particularitățile procesului catodic în băile de cuprare cu pirofosfați, în Jurnal prikladnoi himii XXVIII, 4/1955, 383—393.
6. *Frank Passal*, Arămirea pe cale electrolitică în cursul ultimilor 50 de ani, Plating 46, 6/1956, 632—633.
7. *V. I. Lainer, N. T. Kudriavțev*, Bazele galvanostegiei, 453—455, București, 1956.
8. *F. Passal*, patent german 1,017,001 (1957).
9. *F. Passal*, patent englez, 747, 424 (1957).
10. *K. F. Mamov*, Arămirea pieselor în baie de pirofosfați, în Vestnik mașinostroenia, 8/1959 70—71.
11. *A. M. Iampolski*, Cuprare și nichelare, București, 1956.
12. *M. V. Buchmariev*, Automatizarea executării formelor ofset bimetalice pe suport de oțel, în Poligraficeskoe Proizvodstvo, 5/1961, 18—18.
13. *A. I. Lainer, V. A. Borodina*, Cuprarea cu electroliți pe bază de pirofosfați în Țvet metalurghia, U. R. S. S. 3/1963, 144—150.
14. *A. I. Levin, V. V. Gurilev*, Folosirea electrolitului cu pirofosfați la arămirea sîrmei de oțel, în Draht, 1/1963, 18—20, R. F. Germană.
15. Modern electroplating, Ediția II (Frederick A. Lowenheim), S. U. A., 1961.

ELEMENTE DE TEHNOLOGIE A INSTRUIRII PROGRAMATE (I)

Prof. *EUGEN NOVICICOV*

Pentru un domeniu nou — și nu numai pentru astfel de domenii — este necesar ca, la începutul oricărei discuții, să se precizeze termenii cu care se operează. Acest lucru îl vom face și noi, atît aici, cît și pe parcursul tuturor capitolelor.

Prima precizare care se impune este cea referitoare la termenii „pedagogie cibernetică" și „instruire programată".

Pedagogia cibernetică cuprinde totalitatea încercărilor de a analiza, releva și soluționa probleme pedagogice cu ajutorul opticii și metodelor specifice ciberneticii. În momentul de față în *pedagogia cibernetică* se conturează cîteva direcții (domenii) principale, și anume:

a) *psihologia informațională* (domeniu: mărimile, metodele și elementele de modelare cibernetice, deci descrierea cantitativă și modelarea cibernetică a procesului de învățare);

b) *teoria și tehnica automatelor de instruire* (domeniu: automatele matematice, abstracte, și automatele concrete — manual programat, dispozitiv cu programă, etc.);

c) *teoria algoritmilor didactici* (domeniu: succesiunea situațiilor prin care trece elevul în procesul învățării);

d) examinarea subsistemului *învățămînt* în raport cu sistemul integrator *societate* pentru reglarea parametrilor atît a subsistemului, cît și a sistemului;

e) *instruirea programată*, apărută independent de cibernetică, dar suportînd și ea analiza acesteia care i-a dezvoltat, cu un aprataj propriu, importante zone noi (fundamentarea informațional-psihologică a materialelor programate, studierea macrostructurii algoritmilor didactici, programarea calculatoarelor ca mașini de instruire); ea reprezintă, în esență, un mod de instruire care are următoarele elemente specifice: a) materia este divizată în unități mici, aranjate într-o ordine prestabilită; b) fiecare unitate informațională, este însoțită de una sau mai multe sarcini care provoacă activitatea elevului, c) rezultatul activității este confirmat sau infirmat; d) elevul lucrează în ritmul său.

Instruirea programată nu este un remediu miraculos și nici o rețetă general valabilă. Și dacă se poate spune, cu o anumită doză de adevăr, că programarea este o artă, nu este mai puțin adevărat că ea devine o știință. Și, ca în constituirea tuturor științelor ce și-au avut germenele într-o activitate practică, programarea — găsindu-se încă în acest stadiu — presupune luarea în evidență a acestei experiențe, generalizarea ei și stabilirea unor norme de lucru care să-i permită pedagogului (începător în acest domeniu) să nu reia drumul adeseori anevoios de stabilire a diverselor elemente, moduri și succesiuni de abordare, forme și tehnici de redactare, specifice programării.

Însușirea acestor *elemente de tehnologie a programării* poate scurta drumul specialistului spre realizarea unor programe eficiente. Ele constituie generalizarea experienței de pînă acum a numeroaselor colective de programatori și reprezintă un alfabet al domeniului, absolut necesar atît pentru analiza și înțelegerea programării, cît și pentru activitatea proprie de elaborare a programelor.

Cunoașterea tehnologiei programării este cu atît mai importantă cu cît programarea, ea însăși, devine o specialitate; mai mult încă, specializarea se face pe anumite *zone* ale tennologiei programării, ajungîndu-se (în colectivele mari) la specializarea în definirea obiectivelor, în redactare ș. a. m. d.

Primul lucru pe care trebuie să-l cunoscă programatorul este *algoritmul general de abordare a programării*: care sînt elementele ce trebuie avute în vedere și care este ordinea de abordare a acestora?

În momntul de față se poate spune că aceste elemente, dispuse într-o succesiune (de etape) sînt următoarele:

1. etapa întîia, a *studiilor preliminare* în ceea ce privește scopurile și condițiile de aplicare a programei:

2. etapa a doua, de *stabilire a parametrilor programei*;

3. etapa a treia, de *structurare a materiei*;

4. etapa a patra, de *redactare* a programei;

5. etapa a cincea, de *validare* a respectivei programe;

Materialul pe care îl supunem atenției cititorilor reprezintă tocmai aceste elemente de tehnologie a programării, cunoașterea cărora îl poate

ajuta profesorului să înțeleagă mai bine cum se elaborează materialele preliminare programării, cum se redactează programa propriu-zisă și ce trebuie făcut după primele experimentări pentru validarea ei *).

Le vom discuta pe rînd, arătînd ce anume presupune fiecare etapă și ilustrînd datele respective cu exemple. Înainte de a trece la discutarea lor se cuvine să facem precizarea următoare: *în cadrul fiecărei etape de lucru se elaborează unul sau mai multe materiale care, în ansamblul lor, constituie dosarul programei.* Programa propriu-zisă este numai unul din materialele acestui dosar, evident materialul „de vîrf", celelalte avînd ca scop pregătirea elementelor necesare realizării unei programe cît mai eficiente. Bineînțeles, calitatea (eficiența) programei depinde de calitatea (orientarea, precizia, veracitatea) materialelor auxiliare.

Grafic, pe etape, situația elaborării materialelor dosarului se poate reda astfel:

Nr. crt.	e t a p a	materiale elaborate
1	Studiile preliminare	a) — stabilizarea zonelor programabile; b) — testul inițial și interpretarea rezultatelor;
2	Stabilirea parametrilor programei	a) — inventarul de elemente; b) — definirea obiectivelor; c) — testul de eficacitate;
3	Structurarea materiei	a) — analiza pe nivele a constituenților; b) — organigrama; s a u a) — organizarea matricei; b) — diagrama de desfășurare;
4	Redactarea programei	a) — programa (prima formă); b) — datele analizei (clinice și sistematice); c) — programa rectificată;
5	Validarea programei	a) — datele testului de eficacitate; b) — alte categorii de date; c) — programa în redactare finală

În etapa de structurare a materiei, materialele elaborate depind de tipul de structurare adoptat de programator. În tabel am redat doar două din situațiile posibile (a- prin analiza constituenților și b- prin matricea Davies).

I. Materii și zone programabile

O trecere sumară în revistă pe materii a programelor elaborate, experimentate sau puse în vînzare în diferite țări, arată că între disciplinele programate nu există un echilibru stabil. Cea mai mare parte a programelor o reprezintă cele care abordează capitole sau domenii întregi ale matematicii, fizicii sau ale altor *științe exacte*. Un număr mult mai

*)Pentru problemele generale a se vedea: Bunescu V., Berca I, Novicicov E, *Instruirea programată*, Editura didactică și pedagogică, București, 1967.

mic de programe își propun să trateze problemele unor discipline mai puțin exacte cum ar fi, de pildă, cele umaniste. Cu toate acestea este dificil de a spune care discipline sînt mai ușor programabile și care mai greu, deși, după cum am văzut științele exacte au fost mai mult în atenția programatorilor decît cele umaniste.

Se pare că regula generală care își pune amprenta pe acest moment al discuției respective ar fi următoarea : *Poate fi programat tot ceea ce se poate exprima în termeni raționali.*

*Lysaught și Williams** stabilesc următoarele elemente determinante în alegerea subiectelor de programat :

a) *Domeniul de cunoștințe al programatorului.* Deși este evident că programatorul nu va aborda un alt domeniu decît cel pe care îl cunoaște din experiența sa anterioară, totuși este necesar ca el *să se documenteze* studiind lucrările care au o oarecare legătură cu ceea ce dorește să programeze. În același timp, el este obligat să ia *contact cu alți programatori* și *să studieze colectivul de elevi* care va beneficia de programă. Această înseamnă, de fapt, *reîmprospătarea cunoștințelor sale în ceea ce privește contextul* pedagogic.

b) *Simplitatea subiectului.* Este preferabil ca programatorul să abordeze *un subiect a cărui dificultate de acomodare la noua metodă să nu fie accentuată de dificultățile interne ale materiei.* Deși s-ar părea că nu există rațiuni suficiente pentru ca programatorul să prefere un subiect care și în instruirea tradițională este ușor de asimilat, totuși, nu trebuie uitat faptul că la început, obiectivul principal pe care îl urmărește programatorul este însușirea tehnicii de programare.

c) *Lungimea programei.* Ca primă experiență programatorul trebuie să-și propună să elaboreze o programă pentru o lecție sau cîteva exerciții. Obiectivele vor fi limitate, în același timp va exista o mai bună posibilitate de control și de integrare a acestei progrme într-un curs tradițional.

d) *Neajunsurile învățămîntului actual.* Unele manuale folosite în prezent sînt uneori nepotrivite sau lipsesc cu desăvîrșire, pe de altă parte există unele capitole la care elevul întotdeauna întîmpină dificultăți insurmontabile.

e) *Logica materiei de programat.* O materie deja ordonată logic va fi mult mai ușor de programat decît alta neprecisă. Din acest punct de vedere este bine ca la început să se aleagă pentru programare un subiect care nu pune probleme în ceea ce privește înlănțuirea logică a ideilor.

f) *Nevoile particulare ale elevilor.* Din acest punct de vedere poate fi programat un subiect care nu are o legătură directă cu cursul tradițional, dar care răpsunde unor nevoi particulare ale elevilor. În același timp nu trebuie uitat faptul că există unele materii care nu sînt predate sau pentru care nu există timp să fie predate.

---

* Jerom P. Lysaught Clarence M. Williams, *Principles and Practical Techniques to Programming Instructional Units*, New York, 1963

II. Cunoașterea elevilor

Programa nu va fi aplicată niciodată pe un loc gol sau pe un colectiv pe deplin omogen. Din acest punct de vedere cunoașterea elevilor poate avea ca obiective următoarele elemente :

a) *Deprinderile intelectuale.* Ele pot fi apreciate prin diferite probe sau prin studierea rezultatelor la învățătură în cazul în care acestea pot fi corelate cu o altă sursă de informație, de exemplu cu numărul și forma greșelilor comise la parcurgerea unei programe de mică întindere. Pentru programator este important ca din acest punct de vedere să poată determina care grup de subiecți va lucra mai încet decît altul ; în același timp programatorului îi va fi necesar să stabilească timpul pe care îl vor folosi elevii pentru parcurgerea programei, să verifice nivelul deprinderilor de lectură al elevilor și omogenitatea rezultatelor școlare.

b) *Contextul cultural al subiecților.* Acest context este evident într-o strînsă legătură cu vîrsta și nivelul școlar, dar nu este mai puțin adevărat că asupra lui își pune amprenta nivelul socio-economic precum și originea urbană sau rurală a elevilor.

c) *Scopurile învățării.* Un lucru pe care de multe ori îl uită specialiștii este cel al utilizării în viitor a elementelor predate în special în cadrul altor discipline *.

În același timp, din punct de vedere al cunoștințelor pe care se presupune că elevii le posedă deja, se impune a fi relevat nivelul acestora. Aceasta cu atît mai mult cu cît este necesar de a se stabili o informație minimală care să poată asigura parcurgerea programei respective cu un profit maxim. Astfel, dacă într-o programă de fizică elevii vor fi nevoiți să apeleze la anumite cunoștințe de matematică se impune a se verifica prezența acestor cunostințe în patrimoniul operativ al elevilor.

În scopul verificării acestui tip de cunoștințe, priceperi sau deprinderi se elaborează așa numitul *TEST INITIAL.* El se administrează elevilor înainte de a trece la lucrul cu programa respectivă. Datele obținute îi pot oferi profesorului o imagine destul de fidelă a situației elevilor în raport cu materia predată.

Exemplul următor reprezintă un test inițial elaborat pentru relevarea nivelului de cunoștințe a elevilor din clasa a VIII-a înainte de a trece la tema „Echilibrul corpurilor" **

---

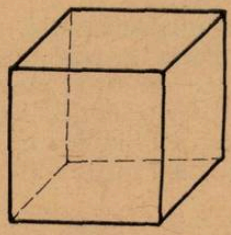
* O discuție mai amănunțită a problemelor pe care le ridică tehnologia programării a se vedea la : G. P. Gavini, *Manuel de formation aux techniques de l'enseignement programmé*, perspective ; The Adelphi Press, 1963
PARIS 1965 ; C. A. Thomas ; K. Dawies., D. Openshaw, J. B. Brid, *Programmed* learning in

** Programa a fost întocmită în conformitate cu *Manualul experimental de fizică pentru clasa a VII-a* (autori : Marius Gall și Emilia Constantinescu), Institutul de științe pedagogice București, 1967.

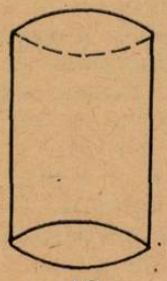
1. Echilibrul static este menţinerea stării de repaus a unui corp asupra căruia acţionează <alternativ / simultan> forţe care îşi anulează reciproc efectele (subliniaţi cuvîntul corespunzător)

2. Daţi definiţia centrului de greutate :

3. Aflaţi centrul de greutate al următoarelor corpuri :

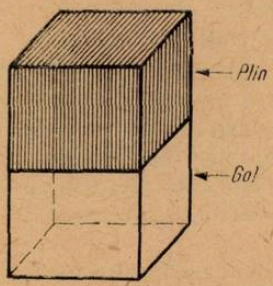


I A

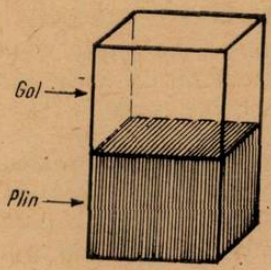


I B

4. Cele două corpuri sînt pline pe jumătate.
Care din aceste corpuri are centrul de greutate mai sus ?



II A



II B

NOUTĂȚI ÎN ȘTIINȚĂ – SCURTE ȘTIRI

Decalcificarea. Cercetătorii Departamentului de biofizică și medicină nucleară de pe lîngă Universitatea California din Los Angeles, au pus la punct un dispozitiv foarte sensibil capabil să înregistreze instantaneu procesele de decalcifiere a oaselor (osteoporoză).

Aparatul funcționează cu ajutorul ultrasunetelor.

Îndulcirea. Pentru a se înlocui zahărul în regimul diabeticilor și a persoanelor amenințate cu obezitatea, în SUA și Anglia este permisă utilizarea unor derivații ai benzenului – Ciclamații, care nu au nici o valoare nutritivă, au gustul de 30 de ori mai dulce ca zahărul și avantajul față de zaharină că după întrebuințare, nu rămîne în gură senzația de amar, ca în cazul zaharinei.

Cel mai mult utilizat în acest scop este ciclamatul de sodiu. Unele cercetări cromatografice recente presupun însă că ciclamatul formează în organism o mică cantitate de ciclohexilamină, care este toxică. De aceea în prezent sînt în curs cercetări asupra unei varietăți de plată care crește spontan în Nigeria denumită „Dioscoreothyllum cumminsii", ale cărei fructe conțin o substanță a cărei putere de îndulcire este de 1.500 ori mai mare decît a zahărului din trestie sau din sfeclă.

Higrometru cu cuarț. Serviciile de cercetări ale apărării Norvegiei au pus la punct un instrument de măsurare precisă și rapidă a variațiilor umidității relative a atmosferei. El utilizează două oscilatoare de cuarț vibrînd pe 8 megaherz. Unul este acoperit cu un film de aur care împiedică fixarea apei, celălalt este acoperit cu un compus cu proprietăți puternic higroscopice, astfel că frecvența sa de vibrație se micșorează instantaneu, proporțional cu creșterea umidității.

Un sistem comparator măsoară variațiile diferențelor de frecvență a celor două cuarțuri, care este în jur de 1000 hertz și variază în jur de 6,5 Hz pentru o modificare a umidității relative cu 1%, la 20°C.

La această temperatură aparatul poate identifica în 20 microsecunde variații de 0,4 la sută umiditate relativă.

Temperaturi de 10^{-3} K. La Institutul de Fizică atomică de la Dubna prof. B. S. Njeganov, după ce a reușit să obțină temperatura de 0,025°K în regim staționar, lucrînd cu instalație criogenică specială, speră să obțină temperaturi de ordinul 10^{-3} °K, pentru a creea ținte polarizate necesare studierii solidelor și reacțiilor la energii înalte. În acest scop folosește instalații ce funcționează pe principiul demagnetizării adiabatice a sărurilor paramagnetice și a evaporării izotopului ^{4}He lichefiat.

Noutăți în tehnică frigului. Societatea de mașini Criogene „Air-liquide-Philips" a realizat importante succese în domeniul temperaturilor joase, realizînd cîteva sutimi de garad absolut folosind o serie de materiale de liofilizare.

Operațiunea constă în uscarea unei substanțe plecîndu-se de la gaze lichefiate aduse la o stare avansată de congelare, însoțită de sublimare cu ajutorul unui solvent. În acest scop se folosește căldura latentă de vaporizare a azotului lichid.

Tutunul. „U. S. Public Health Service" SUA a publicat recent un raport asupra efectelor nocive ale tutunului și în mod deosebit insistînd asupra efectelor canceroase coronariene. Se conchide în primul rînd că efectele cele mai nocive ale tutunului, sînt îndreptate asupra sistemului cardiovascular.

Nicotina are printre altele proprietatea de a provoca creşterea necesarului de oxigen în ţesuturile muşchilor cardiaci, în vreme ce oxidul de carbon conţinut în fum micşorează cantitatea de oxigen disponibilă în sînge, favorizîndu-se astfel apariţia unor celule maligne.

Raportul apreciază că tutunul este responsabil de piederea anuală a unui număr de cca. 1.500.000 zile muncă la fiecare milion de locuitori în lume.

Către elementul chimic 126. Noul tip de accelerator de particule de construcţie americană „Omnitronul" în curs de experiemntare este capabil să producă două noi elemente chimice cu Z = 114 şi 126 care după calculele teoretice efectuate, ar avea stabilitate.

În prezent se fac încercări accelerîndu-se ionii grei de thorium (elementul 90 cu masa 232) cu ioni de Kripton (elementul 36 cu masă 84). Aceasta va trebui să conducă la elementul 126, cu 184 neutroni în nucleu şi cu masa 310.

Noul accelerator de la Berkeley „Hilac" (Heavy ion linear accelerator) este capabil să accelereze un maxim de 100 miliarde de ioni de Kripton pe secundă.

Oligo-săpunuri neionice. Sub acest nume se înţeleg substanţe neionice cu greutăţi mol între 6200 şi 9700, cu catene polimerice conţinînd grupuri asemănătoare cu cele prezente şi în săpunuri.

Un astfel de produs a fost preparat în Japonia pornindu-se de la nonifenolformaldehidă cu gr. mol cca. 2000, prin condensare cu o cantitate egală de oxid de etilenă, adică între 11 — 20 moli de oxid de etenă pentru fiecare inel de nonilfenol.

Între proprietăţile caracteristice ale acestui nou produs se distinge faptul că acesta poate spăla „orice" şi în orice mediu şi chiar în absenţa apei.

Divizîndu-se uşor în micelii foarte numeroşi (81.000 în cazul condensării a 11 moli), acţiunea de spălare este spontană, foarte rapidă şi extrem de puternică.

Hidrocarburi alifatice în meteoriţi. În urma cercetărilor întreprinse de NASA (SUA) asupra meteoriţilor carbonacei, necarbonacei, grafit-triolit şi feroşi prin metoda extractivă cromotagrafică pe gel de silice, apoi prin gazcromatografie şi prin cromatografie-spectrometrie de masă, s-au izolat din aceştia, diferite hidrocarburi alifatice cu C_{14} — pînă la C_{12} în cantitate de 0,1 — 415 mg la mie.

Prezenţa acestor hidrocarburi, cele mai numeroase de tip izoprenoid, în meteoriţi, ridică problema originei biologice, deci presupune urme organice şi pe alte planete sau se mai poate accepta ipoteza unei contaminări a meteoriţilor în atmostfera noastră.

Ultima sinteză a substanţelor proteice. Pînă recent nu se reuşişe să se obţină proteine simple pe cale sintetică decît prin legearea a 9 resturi de aminoacizi (oxtocina) la o secreţie endocrină a glandei tiroide (în anul 1957) apoi cele două tipuri de insulină sintetică de ovine şi umană, alcătuite din 21 — 30 resturi aminioacizi — (1965 — 1967).

Recent în RFG şi în SUA în urma cercetărilor şi experienţelor efectuate de către Ernst Bayer s-a reuşit să se lege polipetidic în condiţii extrem de dificile 55 resturi de aminoacizi, obţinîndu-se sintetic o proteină importantă denumită apferodoxina.

Altă sinteză proteică. Aproape în acelaşi timp patru echipe de cercetători englezi, americani şi elveţieni, lucrînd separat, au reuşit să sintetizeze un nou hormon tiroidian — thyrocalcitonina.

Thyrocalcitonina este alcătuită din 32 resturi de aminoacizi avînd greutatea moleculară 3604 μ.a.m.

Lanțul polipetidic este alcătuit din : alanină 1 mol, arginina 2 mol, acid aspartic 4 mol, disteina 4 mol, acid glutamic 1 mol glicocol 3 mol histidina 1 mol, leucina 3 mol, metionină 1 mol, fenilanină 3 mol, prolina 2 mol, serină 4 mol, threonină 2 mol, triptofan 1 mol, tirozină 1 mol și valina 1 mol.

Rolul biologic al acestui hormon este extrem de important reglînd metabolismul calciului în organisme. Organismul omenesc conține în schelet peste 1 kg de calciu și acest conținut variază, în timp ce în sînge se găsește totdeauna sub un gram, cantitate ce trebuie să rămînă constantă.

Pilă electrolitică uscată de lungă durată. În SUA recent a fost pus la punct un electrolit în stare solidă, care este utilizat la fabricarea unor baterii generatoare de curent continuu de tensiuni formidabile, pînă la un milion de volți, putînd funcționa neîntrerupt timp de 10 ani.

După cum este cunoscut, în prezent bateriile „uscate" folosesc de fapt, soluții de electroliți clasici amestecate cu diferiți lianți solizi, dar asemenea baterii (care sînt azi utilizate în mod exclusiv) în afară că au o durată scurtă de funcționare de ordinul zecilor sau sutelor de ore, furnizează curent de tensiuni mici și devin nerezistente la temperaturi înalte sau foarte coborîte.

Noul electrolit este în realitate iodură de argint în stare cristalină. Mișcarea ionilor de la un pol la celălalt produce curentul electric în circuitul care închide polii.

Limitele termice în care cristalele de iodură de argint generează energia electrică sînt între —130 și 240°. În structura cristalină există numeroase „canale preferențiale" de-a lungul cărora ionii se mișcă cu cea mai redusă rezistență.

Bateria electrică cu iodură de argint cristalină furnizează în circuit o intensitate de la 8μA pe cm^2, pînă la cîteva zeci de amperi.

Noua baterie este utilizată pentru lămpile fotografice, la elaboratoarele electronice cu microunde portabile, la construcția hidrometrelor, a regulatoarelor electrice integrale, etc.

Cauza efectului alcoolului. În cursul simpozionului organizat anul acesta de către American-Chemical Society la Atlantic-City au fost scoase în evidență cauzele care provoacă printre altele efectele halucinante la consumatorii de alcool etilic. Alcoolul etilic sub acțiunea enzimelor, trece în acetaldehidă, care apoi reacționează în organism cu unele catecolamine, de tipul adrenalinei, rezultînd izochinoleine care au efecte halucinante. Aceste cercetări deschid noi perspective pentru înțelegerea naturii chimice a alcoolismului și în consecință se pot descoperi mijloace de a înlătura efectele lui.

Difracția electronică. Pînă în prezent fenomenul de difracție electronică avea aplicație exclusivă la studierea parametrilor rețelei cristaline.

În prezent o grupă de cercetători de la North-American-Rockwell-Corporation au reușit să pună în evidență influența proprietăților magnetice a cristalelor asupra clișeelor de difracție electronică.

Pentru aceasta s-au studiat cristale de oxid de nichel antiferomagnetic. La anumite temperaturi clișeele de difracție au scos în evidență fascicule suplimentare care nu corespund radiațiilor cristalografice specifice. Radiațiile acestea dispar în cazul modificării cîmpului magnetic, fapt care demonstrează că interacțiunea magnetică dintre electronii inci-

denți și electronii cristalului poate servi la studiul structurii magnetice a cristalelor.

I C A R 1 Celebrul astroid Icar 1, care la 14 iulie 1968 amenința o ciocnire cu Pămîntul și care a furnizat vaste speculații, el trecînd „foarte aproape" de planeta noastră, adică la o distanță 6,5 milioane kilometrii (de 17 ori mai mare ca distanță pînă la Lună), a furnizat recent cercetătorilor de la Lincoln Laboratory (SUA) primele ecouri de radar.

Aceste ecouri de 10^{22} ori mai slabe decît cele primite de la Lună, au permis să se precizeze cu mare siguranță orbita lui „ICAR" ceea ce va putea furniza date noi în verificarea relativității generale.

Fotoconductibilitatea semiconductorilor. Cercetătorii Institutului Radiotehnic al URSS au pus recent la punct un procedeu foarte sensibil pentru măsurarea celor mai slabe concentrații de impurități (de ordinul 10^{11} pînă la 10^{12} pe cm^3) dintr-un anumit mediu. Noua metodă de analiză chimică cantitativă se bazează pe studierea spectrului fotoconductibilității (curenți în funcție de lungimea de undă a luminii). Fenomenul este însoțit de ionizarea fotometrică a impurităților.

Comparîndu-se aceste radiații cu radiațiile de absorbție (analiza spectrului de absorbție) se speră să se identifice impurități în germaniu, cînd acestea ajung la 10^{14} pe cm^3.

Proteine alimentare în lînă. Cercetătorii Institutului de Chimie bromatologică de la Wellington (Noua Zeelandă) au pus la punct un procedeu, care poate face comestibilă lîna, care după cum se știe este principalul produs de export al acestei țări. Conținutul în proteine pure în lînă depășește 60% în timp ce în carne, acesta nu atinge nici 11%, iar prețurile pentru export per kg. sînt identice. Procesul în linii mari constă în solubilizarea lînei în soluție de sulfură de sodiu, apoi se precipită proteinele cu acid acetic, după care se fac spălări succesive cu apă. Analizele chimice efectuate arată însă că „lîna redusă" are un conținut mai scăzut de metionină și lizină decît în unele alimente clasice.

După experiențe efectuate asupra șoarecilor, s-a tras concluzia că noul „aliment"—lîna redusă—poate fi utilizată și în hrana altor animale, dacă prețul este desigur convenabil.

Turbă pentru hrana animalelor. Studiile efectuate de Institutul de Chimie Organică de pe lîngă Academia de Științe Bieloruse și de către Institutul de Chimia Lemnului de pe lîngă Academia Letonă de Științe, au scos în evidență faptul că turba poate fi utilizată în anumite condiții cu hrană pentru animale.

Este știut faptul că turba conține o mare cantitate de hidrați de carbon sub formă de polizaharide, care însă nu pot fi asimilate de către organismele animale.

Pentru utilizarea polizaharidelor din turbă se folosește un proces enzimatic produs cu ajutorul tulpinelor unor bacterii din specia „Candia Tropicalis" supranumită și Krasnoiarskaia-9. Aceste bacterii sînt introduse în turba hidrolizată în mediu de acid sulfuric concentrat. Se degradează polizaharidele pînă la monozaharide, care pot servi ca hrană pentru microorganisme, care se înmulțesc astfel rapid dînd în același timp naștere la drojdii.

În aceste drojdii conținutul de peste 50% proteine, cantitățile mari de glucoză, vitamina B și D, de grăsimi și săruri minerale, fac ca să poată fi utilizate ca adaosuri în hrana animalelor, obținîndu-se creșteri spectaculoase în greutatea lor.

Prof. *MIRCEA MIRONESCU*, București

I.P.I. c. 5466

Index 43460

Lei 1,50

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VII

8

AUGUST 1970

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI—46 TELEFON 16.42.86.

SUMAR

Pag.

Anca Angelescu, București

1. Polimeri cu sulf 28

I. Petrariu și *A. Carpov*, Iași

2. Schimbători de ioni—realizări și perspective 88

Eugen Novicicov București

3. Elemente de tehnologie a programării (II) 297

Ath. Trutia și *M. Vodă*, București

4. Efectul interacției de schimb asupra spectrelor ionilor de Co^{++} coordinați octaedric 301

Octavian Duliu, București

5. Detectori cu semiconductori folosiți în spectroscopia nucleară 308

M. Moșu, Brașov

6. Aparat pentru lucrări de laborator la mecanică 317

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ.; **Teodor Bohățiel**, asist. univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor șef.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

volumul VII, nr. 8 august 1970

POLIMERI CU SULF

Asistent *ANCA ANGELESCU*, Inst. Pedagogic Bucureşti

O categorie mai puţin cunoscută de cauciucuri o constituie tiocolii — polimeri cu sulf — ce prezintă interesante aplicaţii industriale şi de sinteză. Încercînd o clasificare a polimerilor cu sulf, deosebim politioeterii, $\ldots(CH_2)_n - S - (CH_2)_m - S -$ şi polisulfurile $\ldots -(CH_2)_n - S - S - (CH_2)_m -$ (1), pe care, îi putem defini ca heteropolimeri

$$\begin{matrix} & \| & \| & \\ \ldots & S & S & \ldots \end{matrix}$$

ce conţin în catena principală atomi de sulf.

Politioeterii se obţin prin reacţia de policondensare a dihalogenurilor de alchil cu sulfuri ale metalelor monovalente :

$$n\ Cl-R-Cl + n\ Na_2S \rightarrow \ldots . -R - S - R - S - \ldots$$

sau prin polimerizarea în trepte a diolefinelor cu dimercaptani :

$$n\ CH_2 = CH - R - CH = CH_2 + HS-R' - SH \rightarrow$$

$$\rightarrow \ldots - CH_2 - CH_2 - R - CH_2 - CH_2 - S - R' - S - \ldots$$

Cea de a doua metodă duce la randamente în politioeteri mai mari ca prima, şi permite obţinerea unor politioeteri liniari cu grad înalt de cristalinitate. Reacţia poate fi accelerată adăugînd peroxizi ca iniţiatori sau, utilizînd în acelaşi scop razele ultraviolete, şi are loc în solvent (ciclohexanonă) sau emulsie apoasă (2 3).

Prezenţa atomilor de sulf în lanţul hidrocarbonat nu schimbă vizibil elasticitatea polimerului. Aceasta se confirmă prin faptul că nu există diferenţe mari ale temperaturilor de topire între politioeterii care se deosebesc între ei prin lungimea lanţului hidrocarbonat despărţit de atomi de sulf (pentru acelaşi grad de polimerizare); astfel, temperaturile de topire se plasează în intervalul 65—86 °C.

O altă metodă de obţinere a politioeterilor este reacţia dintre mercaptani şi aldehide sau cetone, conform reacţiei (1) :

$$n\ HS(CH_2)_m - SH + n\ R - CHO \rightarrow$$

$$\rightarrow HS - (CH_2)_m - S - C(HR) - S - (CH_2)_m - S - C(HR) - \ldots .$$

Procesul are loc la — 10°C în mediu de dioxan, în curent de acid clorhidric uscat. Polimerul obţinut se poate oxida la grupele sulfhidrice de la capătul lanţului macromolecular ceea ce diminuează mirosul neplăcut al produsului şi măreşte temperatura de topire (respectiv, vîscozitatea soluţiilor). În funcţie de mercaptanul folosit (hexametilenditiol, decametilenditiol) greutatea moleculară variază în limite largi (respectiv, de la 7600 la 18.000—20.000). În acelaşi sens se constată o uşoară creştere a temperaturii de topire a fazei cristaline a polimerului.

Prin polimerizarea esterilor acizilor tioacrilic şi tiometacrilic se obţin polimeri de tipul :

$$\ldots\ CH_2 - \underset{\underset{OCSR}{\|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{OCSR}{\|}}{CH} - \ldots$$

în care atomii de sulf se găsesc plasaţi în catenele laterale ale lanţului principal (4). Aceştia sînt amorfi, incolori, transparenţi şi asemănători cu esterii poliacrilici şi polimetacrilici. Prezintă temperaturi de înmuiere mai mari decît ale poliacrilaţilor şi polimetacrilaţilor corespunzători, dar o vîscozitate mai redusă. Sînt solubili în benzen, difenilformamidă şi derivaţi halogenaţi.

În urma reacţiei de condensare a clorurilor acizilor bibazici cu tioli alifatici se obţin polimeri ce conţin atomi de sulf în catena principală, conform reacţiei : (1)

$$n\ Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + n\ HS - R' - SH \rightarrow$$

$$\rightarrow \ldots -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-S-R'-S-$$

Astfel de polimeri pot fi obţinuţi după Marvel şi Kotch prin interacţia tioacizilor bibazici cu hexadienă 1,5 (5). Aceşti polimeri se remarcă printr-un grad de polimerizare mic, dar printr-o cristalinitate ridicată, ce se observă prin uşurinţa cu care se formează pelicule şi filme rezistente şi elastice.

Prin acţiunea SO_2 asupra combinaţiilor nesaturate se formează, prin copolimerizare, polisulfone de tipul (6) :

$$\ldots\ -(R)_n-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}}-(R)_n-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}}-\ldots$$

unde

$$n \geqslant 2$$

Procesul are loc în emulsie apoasă, în autoclav la 40 °C, folosind ca iniţiatori peroxizi sau hidroxoperoxizi. Viteza reacţiei atinge repede o valoare înaltă, reacţia fiind puternic exotermă. În curs de 6—8 ore, întreaga cantitate de olefine este consumată, iar emulsia se sparge cu sulfat de magneziu, polimerul depunîndu-se sub forma unui precipitat alb. Cu creşterea greutăţii moleculare a olefinei utilizate în sinteza polisulfonei, se micşorează capacitatea de umflare în apă şi se dobîndeşte capacitatea de dizolvare în hidrocarburi. Polialchilensulfonele sînt rezistente la acţiunea soluţiilor diluate de acizi şi a mediilor oxidante, găsindu-şi aplicaţii în obţinerea unor fibre şi în producerea maselor plastice.

Ne vom ocupa în continuare de *polisulfuri*, produsul brut obţinut în sinteza unor materiale similare cauciucului şi cunoscute sub denumirea de *tiocoli*.

Se definesc drept tiocoli produşii obţinuţi în urma reacţiei dintre o polisulfură alcalină şi o dihalogenură de alchil, astfel :

$$n\ Cl - R - Cl + n\ Na_2S_n \rightarrow \ldots -R-S_n-R-S_n-\ldots \quad (7,8)$$

De exemplu:

$$Cl - CH_2 - CH_2 - Cl + NaS_4Na \rightarrow (-CH_2-CH_2S_4)_x + 2NaCl$$

Reacţia de policondensare fiind însoţită de degajarea unor cantităţi însemnate de căldură, este condusă în mediu apos, utilizînd ca agent de dispersare hidroxid de magneziu; polimerul se obţine sub formă de particule de dimensiuni între 3—15 μ şi manifestă proprietăţile cauciucurilor.

În această sinteză prezintă importanţă atît polisulfura alcalină folosită cît şi derivatul dihalogenat; în funcţie de varietatea acestor reactanţi şi de raporturile dintre ei se obţin diverse tipuri de tiocoli.

Există metode diferite de preparare a soluţiilor de polisulfură de sodiu printre care amintim: (9, 10).

1) Reacţia hidroxidului de sodiu cu sulf:

$$6\,NaOH + 6\,S \rightarrow 2\,Na_2S_2 + 3\,H_2O + Na_2S_2O_3$$

2) Reacţia sulfurii de sodiu cu sulf:

$$Na_2S + S \rightarrow Na_2S_2$$

3) Reacţia hidroxidului de sodiu cu sulfhidrură de sodiu şi sulf:

$$NaOH + NaSH + S \rightarrow Na_2S_2 + H_2O$$

4) Reacţia sodiului cu sulf:

$$2\,Na + 2\,S \rightarrow Na_2S_2$$

5) Formarea sulfurilor şi polisulfurilor metalelor alcaline din carbonaţi alcalini şi sulf. La 350°, această reacţie decurge după schema I dar cu viteză mică, iar la 640° după schema II şi cu viteză mare:

$$3\,Na_2CO_3 + (2n + 2)S = 2Na_2S_n + Na_2S_2O_3 + 3\,CO_2 \qquad I$$

$$4\,Na_2CO_3 + 4S = 3\,Na_2S + Na_2SO_4 + 4\,CO_2 \qquad II$$

Metoda este folosită pentru obţinerea pe cale uscată a tiocolilor, după cum vom vedea.

Reacţia 1) este în prezent cea mai folosită pentru obţinerea soluţiilor de polisulfură de sodiu, tiosulfatul apărut în urma reacţiei neinfluenţînd procesul de polimerizare ulterior. Trebuie ţinut însă seamă de faptul că halogenurile alifatice — al doilea partener al reacţiei de policondensare cu obţinere de tiocoli — reacţionează cu tiosulfat, cu formare de tiosulfaţi alchilici motiv pentru care unii autori propun analiza polisulfurii de sodiu cu dozarea ionometrică a tiosulfatului, înainte de utilizare (11).

Reacţia 5) este folosită în cazul unor derivaţi halogenaţi relativ inerţi (clorbenzen) şi care reacţionează cu polisulfura numai la presiune şi temperatură ridicată. Printr-o modificare ulterioară a metodei de sinteză, polisulfura nu este folosită ca atare, derivatul halogenat (clorbenzenul) reacţionînd cu sulfura metalică născîndă, care se formează dintr-un amestec de sulf şi oxizi, carbonaţi sau boraţi ai metalelor alcaline. Sînt evitate dificultăţile datorate coroziunii, presiunii ridicate şi reacţiei de hidroliză. Pe această cale s-au obţinut polisulfuri de la p-diclorbenzen: (10).

$$2\,p\,C_6H_4Cl_2 + Cl_2 + 3Na_2CO_3 + 4S \rightarrow (-C_6H_4-S-C_6H_4-S-) + + Na_2S_2O_3 + 4NaCl + 3CO_2$$

$$3\,p\,C_6H_4Cl_2 + 4\,Na_2CO_3 + 4S \rightarrow (C_6H_4-S-C_6H_4-S-C_6H_4-S-) + + Na_2SO_4 + 6NaCl + 4CO_2$$

În tabelul 1 sînt menţionaţi principalii tiocoli obţinuţi, cu denumirea lor comercială şi derivaţii halogenaţi pe baza cărora au fost obţinuţi.

Tabelul 1

Denumirea	Derivaţii halogenaţi	Tipul	
Tiocol A	1,2 dicloretan	polimer solid	cauciuc neramificat
Tiocol FA	1—2 dicloretan dicloretilformal	polimer solid	cauciuc neramiicat
Tiocol PR—i	1—2 dicloretan dicloretilformal	polimer solid	cauciuc ramificat
Tiocol MF	1—2 dicloretan dicloretilformal	dispersie apoasă	
Tiocol MX	1—2 dicloretan 1,2 diclorpropan	dispersie apoasă	
Tiocol WD—6			
Tiocol ST	1,2 dicloretilformal	polimer solid	cauciuc ramificat
Tiocol LP_2	diclorctilformal triclorpropan	polimer lichid	
Tiocol LP_3			
Tiocol WD_2			

O problemă deosebit de interesantă ridică structura polimerului care poate fi reprezentat, pe baza observaţiilor experimentale, prin repetarea segmentului $(R-SS)_x$ (9).

Bazat pe faptul că politetrasulfurile, prin încălzirea dispersiei apoase a polimerului cu hidroxid de sodiu pierd jumătate din conţinutul de sulf şi trec în polisulfuri care îşi păstrează înfăţişarea de cauciuc, Patrick propune o structură avînd doi atomi de sulf în lanţul macromolecular principal şi doi atomi de sulf coordinaţi în catenele laterale (12); astfel politetrasulfura poate avea următoarea structură:

$$\ldots (CH_2)_n-\underset{\underset{S}{\|}}{S}-\underset{\underset{S}{\|}}{S}-(CH_2)_n-\underset{\underset{S}{\|}}{S}-\underset{\underset{S}{\|}}{S}-\ldots$$

Această ipoteză a fost confirmată şi prin studii de difracţie cu raze X, refracţie moleculară, vîscozitate, parachor şi spectre U.V. Se postulează prezenţa a 1—4 atomi de sulf în catena principală, restul fiind coordinaţi lateral. Totuşi, problema structurii polisulfurilor şi determinarea greutăţii lor moleculare nu este complet elucidată, constituind încă un domeniu vast de investigaţii.

Vom trece acum în revistă tipurile principale de tiocoli cu proprietăţile şi domeniile lor de utilizare.

Polimerul polisulfuric se obţine industrial sub forma cauciucului brut, a dispersiilor apoase şi a polimerului lichid.

A. *Cauciucuri* (9).

Cauciucul brut obţinut poate fi constituit din :

I. Polimeri cu greutate moleculară mare şi grupări terminale necunoscute, care necesită o plasticizare chimică prealabilă cu benzotiazil disulfură sau tetrametiluran disulfură, care produc scindarea legăturilor disulfhidrice cu reducerea greutăţii moleculare. Acest efect este temporar, legăturile disulfhidrice refăcîndu-se prin vulcanizare cu oxid de zinc. Este cazul tiocolilor neramificaţi de tip A şi FA (tabelul 1).

II. Polimeri cu grupări terminale tiol, care nu necesită o plastilizare chimică prealabilă şi care sînt vulcanizaţi cu agenţi oxidanţi. Este cazul tiocolilor ramificaţi de tip ST şi PR—1 (tabelul 1).

Plasticizarea produsă prin scindarea lanţului este dificilă şi trebuie controlată cu atenţie. Se pot folosi ca acceleratori mercaptani şi disulfuri sau negru de fum. Vulcanizarea tiocolilor A şi FA cu oxid de zinc constă probabil în unirea cu o grupă terminală necunoscută. Rezistenţa mică la compresiune, în urma vulcanizării, e compatibilă cu o structură neramificată.

Pentru tiocoli ST şi PR—i, negrul de fum este o foarte bună şarjă activă, dînd polimerului proprietăţi fizice optime. Gradul reactivităţii chimice a grupării tiol terminale este diferit în funcţie de agentul oxidant utilizat la vulcanizare (peroxid de zinc sau de plumb).

B. *Dispersiile apoase* (9)

Dispersiile apoase se obţin din polimeri cu greutăţi moleculare mari, dar nu mai au terminaţiile active ale acestor polimeri. În compoziţia lor intră în mod obişnuit 1, 2 dicloretan alături de 1,2 diclorpropan pentru tipurile MX, WD—6 sau dicloretilformal pentru tipul MF (tabelul 1). Dimensiunile particulelor sînt cuprinse între 2—8 μ, mirosul dispersiilor este foarte slab, iar rezistenţa la solvenţi este excelentă.

1,2 diclorpropan are un efect de înmuiere asupra copolimerului, ceea ce face ca vulcanizarea să nu fie necesară pentru obţinerea filmelor de cauciuc uscate în cazul în care conţinutul de 1,2 diclorpropan în copolimer este mare. (tipul WD—6, tabelul 1).

În celelalte cazuri, este necesară o înmuiere chimică de tranziţie cu hidroxid de amoniu, pentru a favoriza depunerea unui film latex continuu.

C. *Polimerul lichid* (11, 13)

Polimerul lichid este de fapt o polisulfură de greutate moleculară joasă şi se prepară din dicloretil formal cu cantităţi diferite de halogenură trifuncţională. Tipurile mai uzale sînt LP—2 şi LP—3 (tabelul 1).

Polimerii lichizi sînt solubili în diferiţi solvenţi ca benzen, toluen, dioxan, ciclohexanonă, furfurol şi 1,2 diclor-etan, solubilitatea fiind limitată în funcţie de greutatea moleculară. Aceşti polimeri au grupe terminale

tiol şi pot fi transformaţi în cauciucuri cu ajutorul agenţilor oxidanţi chiar la temperatura camerei, mecanismul vulcanizării putînd fi imaginat astfel:

$$1.\ HS-R-SH + PbO_2 + HS-R-SH \rightarrow$$
$$\rightarrow -S-R-S-S-R-S- \quad + PbO + H_2O$$
$$2.\ HS-R-SH + PbO + HS-R-SH \rightarrow$$
$$\rightarrow -S-R-S-Pb-S-R-S- \quad + H_2O$$
$$3.\ -S-R-S-Pb-S-R-S- \xrightarrow[\text{căldura}]{+S} -S-R-S-S-R-S- + PbS$$
$$\searrow -S-R-S-R-S- + PbS$$

Uneori este necesară conservarea polimerului lichid; aceasta se realizează în prezenţa O_2 atmosferic şi a p-chinondioximei, prin conversia sa în film uscat cu formarea unor punţi de sulf şi protejarea a două grupe tiol:

$$HS-R-SH + (O) + HS-R-SH \rightarrow -S-R-S-S-R-S-$$
$$+ H_2O$$

Ceea ce deosebeşte în mod pregnant tiocolii lichizi de polisulfurile înalt polimerizate este o mai mare reactivitate la metale. Acest fapt lărgeşte posibilitatea folosirii polisulfurilor ca liant în construcţiile metalice. Înainte de aducerea tiocolului lichid pe suprafaţa de lipit, acesta se amestecă cu un peroxid al unui metal polivalent. La temperatura camerei, grupările terminale sulfhidrice reacţionează cu peroxidul în aşa fel încît greutatea moleculară a polimerului creşte şi pelicula dobîndeşte rezistenţă, soliditate şi elasticitate.

$$HS-(R-S-S-)_n-RSH + HSR-(S-S-R)_mSH \xrightarrow[PbO\ H_2O]{PbO_2}$$
$$\rightarrow HS-(R-S-S)_n-R-S$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad S-R-(S-S-R)_m-SH$$

Interesant este faptul că se poate trece de la tiocoli solizi la tiocoli lichizi (12, 14), fie prin depolimerizare termică (15), fie prin scindarea reductivă a legăturilor $-S-S-$, cu obţinerea grupărilor terminale tiol (11):

$$-R-S-S-R + NaSH + Na_2SO_3 \rightarrow -R-SH + -R-SH + Na_2S_2O_3$$

Pe această cale s-au obţinut tiocoli lichizi din 2-cloretilformal, tetrasulfură de sodiu, hidrosulfură de sodiu (11).

Trecînd în revistă proprietăţile fizice ale polisulfurilor se remarcă interdependenţa dintre starea fizică iniţială şi structura lor chimică. Polimerii solizi sînt rezistenţi la uleiuri dar prezintă o slabă rezistenţă la compresiune. Acizii diluaţi şi sărurile acide nu atacă aceşti polimeri. Degradarea lor are loc în soluţii alcaline şi acizi concentraţi. La temperaturi

mai mari decît 150°, suferă o degradare treptată, iar prin răcire la — 15° îşi pierd elasticitatea, cu scăderea în continuare a temperaturii devenind casanţi. Prin vulcanizare dobîndesc o impermeabilitate pentru gaze cu mult mai mare ca a cauciucurilor naturale vulcanizate sau a polibutadienelor (9).

Legat de proprietăţile lor apar domeniile de utilizare. Astfel, tiocolii solizi sînt folosiţi la obţinerea de chituri şi cimenturi solide, care prezintă o adeziune dezvoltată la diferite suprafeţe poroase şi neporoase, şi sînt utilizate cu succes în asigurarea etanşeităţii rezervoarelor din industria petrolului, fiind impermeabile la apă şi ulei.

Un caz aparte îl constituie guma de mestecat obţinută pe bază de 1,2 dicloretan sub forma unei paste ce este impregnată apoi cu soluţii aromate şi colorate.

Tiocolii lichizi prezintă proprietăţi interesante fiind rezistenţi la uleiuri, solvenţi, oxigen, ozon, lumină, pe de-o parte şi pe de altă parte putînd fi utilizaţi în reacţii de poliadiţie datorită grupărilor —SH terminale (11, 13).

În practică şi-au găsit utilizarea la impregnarea obiectelor de piele, şi ca materiale de întreţinere în industria cauciucurilor, electrotehnică, etc., creînd pelicule şi filme anticorosive; de asemenea pot fi folosiţi ca agenţi de lipire a suprafeţelor metalice.

În concluzie putem spune că sfera largă de aplicaţie şi utilitatea practică a polimerilor cu sulf, justifică pe deplin interesul manifestat de diferiţi cercetători pentru acest domeniu.

BIBLIOGRAFIE

1. *S. P. Losev* — Himia sinteticeskih polimerov, pag. 516 Izdatelstvo „Himia", Moscova, 1964
2. *C. S. Marvel, H. E. Baumgarten*, J. P. Sci. 6, 127 (1951)
3. *C. S. Marvel, P. H. Aldrich* — J. Am. Chem. Soc. 72. 1978 (1950)
4. *Q. Sumrell, J. Breskin, Q. Ham*, J. Am. Chem. Soc, 81, 16, 4308 (1959)
5. *C. S. Marvel, A. Kocth*, J. Am. Chem. Soc. 73, 1100 (1951)
6. *W. Gronch, J. E. Wicklatz*, Ind. Eng. Chem., 47, 1, 160 (1955)
7. *S. M. Martin, J. C. Patrick* — Ind. Eng. Chem. 28, 1145 (1936)
8. *J. C. Patrick*, Trans. Faraday Soc., 32, 347 (1936).
9. *E. de Fettes, J. S. Jorczak*, Ind. Eng. Chem., 42, 2217, (1950).
10. *Macallum Douglas A*, J. Org. Chem. 13, 154 (1958)
11. *F. Stoenescu, R. Mihail, M. Ohanesian* — Tiocoli lichizi în „Progrese în domeniul Compuşilor macromoleculari 1959 seria tehnică 68, Bibl. analelor Româno-Sovietice pag. 5..
12. *J. C. Patrick , H. R. Ferguson*, patent SUA 2, 466, 963 (1949)
13. *J. S. Jorczak, E. de Fettes* — Ind. Eng. Chem. 43, 324 (1951)
14. *N. N. Apuhtina, R. A. Sliachter, F. B. Novoselov*, Kauciuk i Rezina 6, 7 (1957)
15. *B. A. Perkins* patent SUA, 2, 474, 859 (1949)

SCHIMBĂTORI DE IONI — REALIZĂRI ȘI PERSPECTIVE*

I. PETRARIU și *A. CARPOV*, Iași

Încă din antichitate s-au folosit, în mod cu totul empiric, ca absorbanți anumite varietăți de nisipuri pentru purificarea apelor marine sau a apelor de băut cu gust neplăcut.

Descoperirea fenomenului de schimb ionic se datorește pedologilor N. S. Thomson și J. T. Way (1850) (1,2) care au observat că la trecerea unei soluții de sulfat de amoniu peste un strat de sol argilos se obține o soluție de sulfat de calciu de aproximativ aceeași concentrație. Cercetările au arătat de asemenea, că acest fenomen de schimb ionic are loc și cu alte soluții de săruri. Ulterior s-a observat că și reținerea elementelor nutritive minerale din soluri de către perii radiculari ai plantelor au loc tot prin schimb ionic.

Mai tîrziu s-a stabilit că absorbția cationilor de către soluri se datorește unor silicați dubli (alumino-silicați alcalini) care au fost identificați ca fiind minerale din clasa zeoliților precum și substanțe humice din soluri.

Schimbătorii de ioni sînt substanțe anorganice sau organice care conțin grupe funcționale ionogene. Ei sînt insolubili în apă și în majoritatea solvenților organici și reține ionii din soluții în schimbul altor ioni puși în libertate de către grupele funcționale. Se prezintă sub formă de granule neregulate sau sferice cu structură mai mult sau mai puțin poroasă și cu un diametru cuprins între 0,2—2 mm, avînd culoarea galbenă pînă la brun roșcată sau chiar neagră.

Funcție de natura ionilor de schimb ai grupelor funcționale, schimbătorii de ioni pot fi împărțiți în schimbători de cationi sau cationiți și schimbători de anioni sau anioniți.

La rîndul lor, cationiții și anioniții în funcție de tăria grupelor ionogene pot fi slab acizi (—COOH și OH fenolic) și puternic acizi (SO_3H și PO_3H_2) respectiv slab bazici (—NH_2, RNH) și puternic bazici (—NR_3, NR'_2R'').

Delimitarea schimbătorilor de ioni în cationiți și anioniți nu exclude posibilitatea existenței unor cazuri intermediare, în care scheletul macromolecular al schimbătorilor de ioni conține atît grupe acide cît și bazice. Acești schimbători de ioni amfoteri sînt cunoscuți și sub denumirea de schimbători de ioni bipolari sau amfoliți.

Tipuri caracteristice de schimbători de ioni.

În funcție de natura scheletului de bază de care sînt legate grupele active, schimbătorii de ioni se pot clasifica în:

— Schimbători de ioni de origine minerală { naturali / sintetici

— Schimbători de ioni de origine organică { naturali / sintetici

* Lucrare prezentată la simpozionul: Fizica și Chimia polimerilor", Iași, Oct. 1969.

Dintre schimbătorii de ioni anorganici naturali cei mai importanți sînt glauconiții și zeoliții. Zeoliții au o structură cristalină și compoziția chimică generală $MeO.Al_2O_3.nSiO_2.mH_2O$ în care Me poate fi K, Na, Ca, Sr, Ba, mai rar Mg și Mn.

Spre deosebire de zeoliți, mineralele glauconitice așa numitele „nisipuri verzi" sînt amfotere, ele fiind feroalumino-silicați ai unor metale, cimentați cu acid silicic și sărurile acestuia. Pentru utilizare se recomandă o activare chimică prealabilă.

Glauconiții sînt mult mai răspîndiți în natură și se utilizează și astăzi în unele instalații de dedurizare a apei.

Schimbătorii de ioni anorganici sintetici numiți și permutiți sînt silicați dubli de aluminiu și sodiu hidratați. Se obțin pe cale uscată prin topirea caolinului, feldspatului, cuarțului și carbonatului de sodiu la cca. 1450 °C. Sinteza permutiților pe cale umedă a fost realizată prin încălzirea unor soluții de silicat de sodiu cu aluminat de sodiu pînă la obținerea unor geluri (3). După uscare, spălare și fărîmițare, aceste geluri pot fi utilizate cu succes în diferite procese de schimb cationic. Aceștia au proprietatea de îmbibare mult mai pronunțată decît schimbătorii de ioni minerali naturali, ceea ce mărește mult gradul de participare a grupelor ionogene la procesul de schimb ionic.

Schimbătorii de ioni anorganici au o aplicabilitate limitată datorită nestabilității lor în soluții alcaline și acide.

Schimbători de ioni organici naturali. Aceștia pot fi folosiți ca atare sau îmbunătățiți prin modificări chimice.

Cărbunii fosili — turba și în special lignitul — manifestă proprietatea de schimb ionic. Aceasta se datorește prezenței grupărilor — COOH și OH din acizii humici, și celorlalte componente ale cărbunilor citați. Cărbunii pot fi oxidați parțial, sulfonați sau activați pe cale chimică pentru mărirea capacității lor de schimb și a stabilității lor în soluțiile alcaline. În mod analog, din celuloză, prin introducerea de grupe ionogene suplimentare în rețeaua lor macromoleculară, se obține o gamă variată de schimbători de cationi și anioni, iar din acizii ligno-sulfonici (obținuți din leșiile bisulfitice de la fabricarea celulozei) prin policondensare cu CH_2O și fenol se pot obține rășini schimbătoare de cationi.

Schimbători de ioni organici sintetici. Utilizarea mereu crescîndă a proceselor de schimb ionic în diferite ramuri industriale și în special la epurarea apelor industriale și reziduale a atras după sine necesitatea preparării unei game largi de schimbători de ioni cu structuri și proprietăți îmbunătățite și cît mai variate.

Prima rășină schimbătoare de ioni a fost preparată de Adams și Holmes (4) în 1934 prin condesarea taninului cu formaldehidă. De la această dată a început să se dezvolte o nouă ramură a chimiei macromoleculare — chimia polielectroliților macromoleculari insolubili sau chimia schimbătorilor de ioni (5—7).

Prin sinteze dirijate s-a căutat să se obțină polimeri insolubili cu proprietăți schimbătoare de ioni, adică compuși macromoleculari care conțin un număr apreciabil de grupări polare sau grupări active ionogene. Introducerea grupărilor active se poate face pe două căi : fie prin intro-

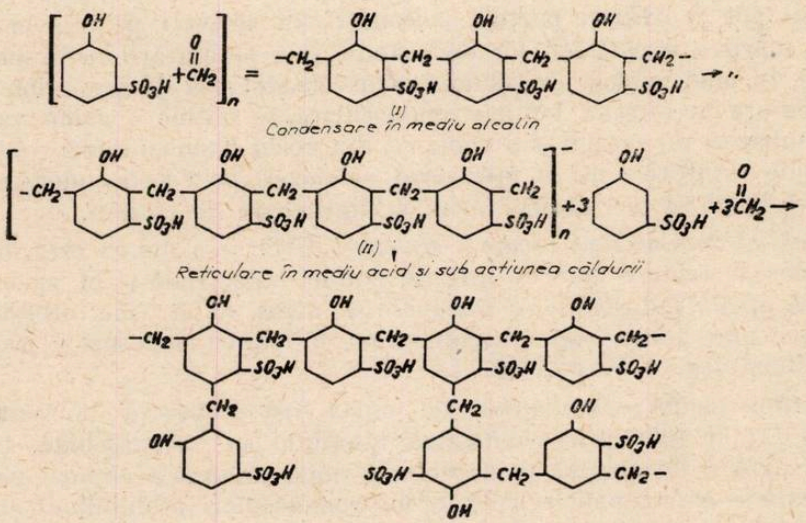
ducerea lor în monomer, urmată de policondensarea sau polimerizarea ulterioară a acestuia, fie prin introducerea grupărilor ionogene în polimerul deja format, prin reacţii chimice corespunzătoare.

Scopul principal al procedeelor moderne de sinteză a schimbătorilor de ioni constă în realizarea unei capacităţi de schimb cît mai mari, adică a unui număr maxim de grupe ionogene pe unitate de greutate. Simultan cu aceasta reţeaua macromoleculară care serveşte ca suport în procesele de schimb ionic, trebuie să fie insolubilă şi suficient de poroasă, dar, în acelaşi timp, hidrofilă pentru a înlesni difuzia ionilor din soluţiile de electroliţi.

Pe lîngă acestea, răşinile schimbătoare de ioni trebuie să posede o bună rezistenţă mecanică şi o stabilitate termică şi chimică cît mai ridicată.

Schimbători de cationi de policondensare. În sinteza schimbătorilor de cationi puternic acizi cu grupe sulfonice se folosesc ca materii prime: fenolul, formaldehida şi acidul sulfuric. În acest scop se efectuează mai întîi sulfonarea fenolului obţinîndu-se acidul o. — sau p. fenolsulfonic, care apoi se condensează cu formaldehida şi o cantitate de fenol care serveşte drept reticulant.

O altă cale constă în condensarea fenolului cu formaldehidă, formîndu-se rezoli sau novolacuri care sînt supuse ulterior sulfonării cu acid sulfuric concentrat, acid clorsulfonic, sau grupele sulfonice se pot introduce şi prin sulfometilări cu sulfit acid de sodiu în prezenţa formaldehidei. Reacţiile de obţinere a schimbătorilor de ioni sulfonici puternic acizi pot fi reprezentate astfel:



Schimbătorii de ioni slab acizi se obţin prin condensarea derivaţilor fenolici carboxilaţi cu formaldehidă, în mediu alcalin.

Dintre derivaţii fenolici carboxilaţi menţionăm: acidul rezorcilic, salicilic, fenoxiacetic, etc.

Schimbători de anioni de policondensare.

Pentru obținerea anioniților se condensează compușii care conțin grupe aminice sau amidice ca: fenilendiamina, ureea, guanidina, etc., cu aldehide.

Gradul de bazicitate a rășinii de policondensare este determinat într-o anumită măsură de structura aminei inițiale. În cazul folosirii aminelor care conțin grupele funcționale legate la nucleul benzenic se obțin schimbători de anioni cu o bazicitate mai scăzută.

În general schimbătorii de ioni de policondensare deși au fost folosiți pe scară largă în perioada 1940—1950, odată cu dezvoltarea cercetărilor și fabricației schimbătorilor de ioni de polimerizare, ei sînt aplicați din ce în ce mai puțin, fiind astăzi în bună măsură, substituiți de ioniții de polimerizare care au caracteristici funcționale mult superioare.

Schimbători de cationi de polimerizare.

Acești schimbători de ioni realizați pentru prima oară în jurul anilor 1940—1942 se obțin prin polimerizarea sau copolimerizarea în suspensie a unor monomeri ca stirenul și derivații săi (metil, nitro, clorstirenul) sau ca acizii acrilici și metacrilici, cu un monomer bifuncțional, adică un component care formează punți între lanțurile macromoleculare asigurînd astfel insolubilitatea produsului obținut și permițînd umflarea granulelor de cationit.

Ca monomeri bifuncționali reticulați se folosesc deobicei divinilbenzenul, dialilftalatul, etilenglicol-dimetacrilatul, butadienul, etc.

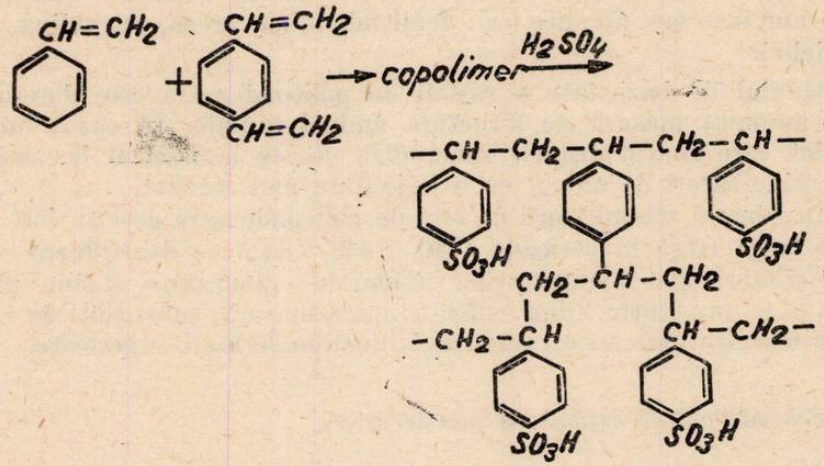
Prin copolimerizarea monomerilor vinilici mono- și bifuncționali în diverse proporții și condiții, se poate regla porozitatea polimerului, respectiv gradul de umflare și deci difuzia ionilor spre interiorul granulei.

În ultimul timp s-au obținut un număr foarte mare de cationiți de polimerizare slab și puternic acizi dintre care menționăm următoarele tipuri:

Cationitul sulfonic puternic acid pe bază de copolimer stiren-divinilbenzen.

Sinteza acestui tip de cationit se realizează prin copolimerizarea stirenului cu un adaos relativ mic de divinilbenzen (4—8%) urmată de sulfonarea perlelor de copolimer obținute cu acid clorsulfonic, acid sulfuric sau SO_3, în prezența sau absența unor catalizatori. Se folosește curent această metodă indirectă de sinteză, întrucît sulfonarea stirenului monomer este o reacție dificilă. Sub acțiunea acidului sulfuric se produce o reacție violentă de polimerizare a stirenului care este însoțită de formarea unui polimer cu vîscozitate mică, asemănător gudronului.

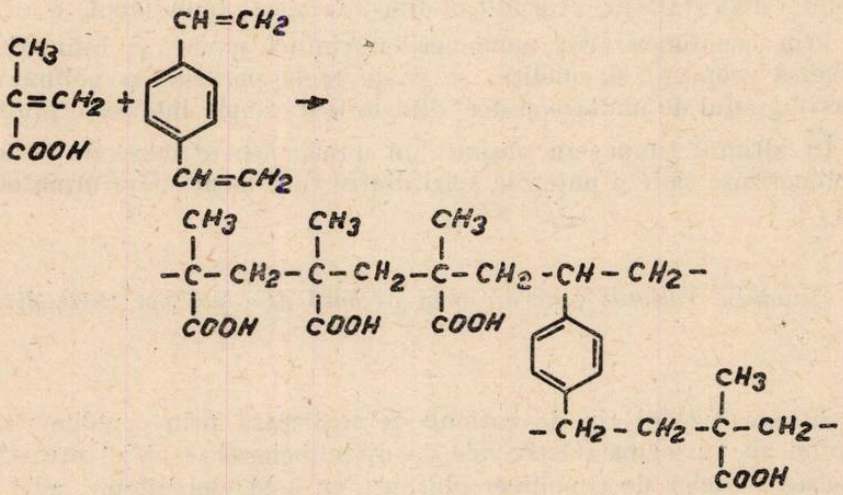
Sinteza copolimerului stiren-divinilbenzen sulfonat se realizează după următoarea schemă :



Cationitul carboxilic slab acid pe bază de copolimer acid acrilic-divinilbenzen.

Din această clasă fac parte copolimerii acizilor acrilici şi metacrilici cu divinilbenzenul sau cu alţi agenţi de reticulare.

Structura copolimerului acidului metacrilic cu divinilbenzenul este :

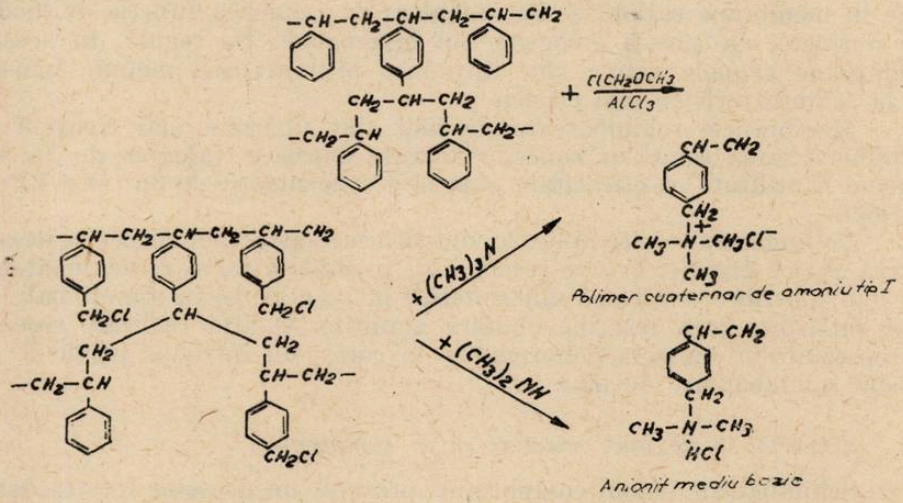


Acest cationit se mai poate obţine şi prin copolimerizarea metacrilatului de metil cu divinilbenzen, urmată de hidroliza grupărilor esterice din copolimerul obţinut în prezenţa unei soluţii concentrate de NaOH, la presiune de cca 40 atm. şi la temperatură de 180 °C.

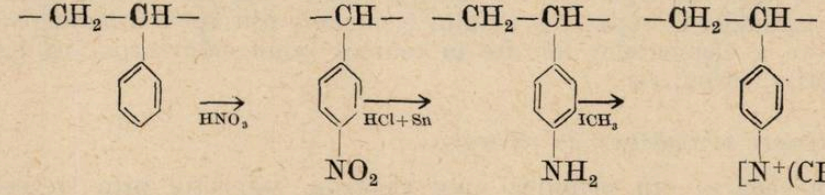
Schimbători de anioni de polimerizare slab sau puternic bazici.

Pentru obținerea anioniților se folosesc de asemenea copolimerii stirenului cu divinilbenzenul care, de data aceasta sînt aminați.

Introducerea grupărilor aminice în copolimer se poate efectua pe două căi. Prima metodă constă în halogeno-alchilarea copolimerului stiren-divinilbenzen, respectiv clormetilarea acestuia cu ajutorul monoclormetileterului în prezența unor catalizatori ca $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, etc. urmată de o reacție de aminare. Funcție de natura aminei utilizate se obțin anioniți cu bazicitate slabă, medie sau puternică. Schematic reacțiile pot fi reprezentate astfel:



Cea de a doua metodă constă în nitrarea copolimerului cu acid azotic. Copolimerul nitrat este apoi redus cu un amestec de acid clorhidric și staniu la un derivat aminic macromolecular. Acesta poate fi întrebuințat ca atare drept schimbător de ioni slab bazic, sau, grupările aminice sînt transformate în baze cuaternare de amoniu printr-o reacție de halogeno-alchilare. Reacțiile pot fi reprezentate astfel:



Prima metodă este mai utilizată, întrucît monoclormetileterul servește și ca solvent pentru catalizator și ca agent de umflare pentru copolimer.

Schimbători de ioni speciali.

În ultimul timp în tehnica schimbului ionic au început să fie folosiți pe scară tot mai mare diferite tipuri de schimbători de ioni care au

un domeniu anumit de aplicabilitate datorită stării sau formei sub care se prezintă aceştia.

Schimbătorii de ioni lichizi, care pot fi atît anioniţi cît şi cationiţi, sînt polimeri lichizi nemiscibili cu apa ce pot schimba ionii de aceeaşi sarcină din soluţii apoase de electroliţi.

Ei încep să fie folosiţi în procese de extracţie selectivă, în hidrometalurgia metalelor rare şi transuranice, în industria farmaceutică, etc.

Membrane sau filme schimbătoare de ioni.

În funcţie de caracterul grupelor funcţionale, acestea pot fi împărţite în membrane cationice sau anionice; de asemenea funcţie de modul de obţinere, ele pot fi omogene sau heterogene. De regulă, în aceste membrane grupele active sînt introduse prin aceleaşi metode folosite şi la schimbătorii de ioni clasici.

Membranele schimbătoare de ioni sînt utilizate mai frecvent la demineralizarea soluţiilor concentrate care depăşesc valoarea de 2n, ele putînd fi utilizate cu eficacitate pînă la o concentraţie de 3n (vezi RFCA 7/1969).

Pe lîngă multe alte aplicaţii sînt utilizate astăzi cu succes la desalinarea apelor marine. Foarte recent s-au realizat şi ţesături schimbătoare de ioni din fibre celulozice sau sintetice în care grupările funcţionale au fost introduse prin reacţiile chimice amintite. O altă realizare recentă o reprezintă şi spumele poliuretanice în care s-au introdus particule de răşini schimbătoare de ioni.

Schimbători de ioni selectivi şi de complexare.

Schimbătorii de ioni complexanţi prezintă un deosebit interes datorită selectivităţii înalte faţă de unii ioni. Această proprietate este legată de prezenţa în reţeaua macromoleculară a unor grupe funcţionale ce formează legături de coordinaţie cu anumiţi ioni.

S-a obţinut o gamă variată de schimbători de ioni complexanţi prin reacţii de policondensare, polimerizare sau modificare chimică a polimerilor care posedă o selectivitate ridicată faţă de anumite grupe de elemente şi mai rar o specificitate faţă de un singur element. Ei sînt utilizaţi cu succes la separarea Ni, Cu, Ag, Au, W, Mo din soluţii diluate sau ape reziduale, la separarea iodului elementar din apele minerale sau marine, sau a elementelor folosite în tehnica semiconductorilor ca germaniu, galiu, indiu, etc.

Polimeri schimbători de electroni.

Prin cedarea sau primirea unui electron, respectiv prin trecerea unui ion de hidrogen de la grupele funcţionale ale unui polimer într-o soluţie sau captarea lui din această soluţie, schimbătorii de electroni pot oxida substanţele organice sau modifica valenţa ionilor. Ecuaţia tipică ar fi următoarea:

$$Fe^{+3} + R\ (red) \rightleftharpoons Fe^{+2} + R\ (oxid.) + H^{\cdot}$$

Dintre schimbătorii redox sintetizaţi amintim: răşinile obţinute prin condensarea pirogalolului cu formaldehida, polivinil hidrochinona cît şi polivinilmercaptanul.

Proprietăţile de schimb electronic se meţin numai în decursul a cîtorva cicluri de schimb ionic. Grupele oxidabile nu-şi recapătă integral proprietăţile în cursul regenerării. Schimbătorii de electroni au aplicaţii limitate în practică şi se fac încercări de utilizare în studii biochimice cît şi la absorbţia oxigenului dizolvat în apă în vederea combaterii coroziunii, la obţinerea apei oxigenate, etc.

Perspective în sinteza şi utilizarea schimbătorilor de ioni.

Odată cu apariţia schimbătorilor de ioni şi introducerea lor pe scară tot mai largă în producţie, exigenţele faţă de calitatea acestora, devin din ce în ce mai mari şi mai complicate. Dacă în prima perioadă de dezvoltare, cu ajutorul schimbătorilor de ioni s-a rezolvat deionizarea sau desalinizarea apelor industriale, probleme cu totul speciale se conturează în perspectivă.

Utilizarea schimbătorilor de ioni pentru purificarea unor substanţe organice cu volum molecular mare ca : antibiotice, vitamine, alcaloizi, etc., a impus o tehnică specială în sinteza schimbătorilor de ioni. S-a creat în primul rînd o reţea macromoleculară slab reticulată care să aibă posibilitatea să se umfle puternic pentru a putea permite accesul ionilor organici cu volum mare, iar din aceleaşi considerente grupele de schimb au fost plasate la distanţe mult mai mari.

O direcţie nouă de cercetare care a lărgit cu mult graniţele aplicabilităţii schimbătorilor de ioni o constituie sinteza schimbătorilor de ioni utilizaţi drept catalizatori în reacţiile chimice. În acest fel se înlătură inconvenientul de a adăuga catalizatorul sub formă de acid sau bază dizolvată, care la sfîrşitul procesului urma să fie eliminată prin operaţii complicate. În cazul utilizării schimbătorilor de ioni este necesară numai o simplă filtrare a răşinii epuizate, răşină, care după regenerare poate fi utilizată din nou. Au apărut aplicaţii în domeniul reacţiilor de hidroliză şi esterificare care, de cîţiva ani sînt transpuse şi pe cale industrială.

In prezenţa schimbătorilor de ioni sulfonici se pot realiza cu succes procesele de hidratare a hidrocarburilor nesaturate. Astfel, hidratarea acetilenei prin reacţia Kucerov poate fi realizată prin saturarea parţială a schimbătorilor de ioni sulfonaţi cu ioni de mercur. De asemenea ioniţii au un rol important în reacţiile de adiţie la dubla legătură, de exemplu în reacţia de sinteză a etilenclorhidrinei sau în reacţia de cianetilare (adiţia alcoolilor la nitrilul acrilic), etc.

Cu ajutorul unui catalizator pe bază de polistiren sulfonat la 50 °C s-a reuşit să se obţină epoxizi din olefine şi peracizi.

Pentru purificarea apelor care conţin substanţe organice s-au sintetizat o serie de schimbători de ioni, în speţă anioniţi puternic, mediu şi slab bazici, capabili să fixeze în mod reversibil materiile organice cu moleculă mare, slab acide fie, prin reacţiile de schimb ionic fie, printr-un fenomen de sorbţie. Acest tip de schimbător de ioni a fost sintetizat în ultimii ani şi a primit denumirea de schimbător Scavanger. Spre deosebire de tipurile clasice, schimbătorii de ioni Scavanger au o structură macroporoasă pronunţată cu un diametru mediu al porilor de peste 1300 Å şi o suprafaţă specifică maximă de peste 900 m^2/g de schimbător. Datorită structurii lor poroase aceşti schimbători de ioni pot adsorbi ioni relativ mari, atît din medii apoase cît şi din solvenţi organici.

În sinteza schimbătorilor de ioni de polimerizare s-au înregistrat în ultimii ani progrese importante şi ele privesc mai ales tehnica de poli-

merizare și structura fizică a polimerilor obținuți. Este vorba de sinteza schimbătorilor de ioni macroporoși printr-o metodă specială și anume prin copolimerizarea stirenului cu o cantitate sporită de divinilbenzen în prezența unui diluant inert, deobicei un amestec de alcani C_5—C_8 sau un polimer liniar ca polistirenul, care, după obținerea perlelor de polimer, diluantul inert este îndepărtat prin antrenare cu vapori, iar polimerul extras cu un solvent. Se obțin astfel perle albe poroase care apoi sînt supuse reacțiilor cunoscute de introducere a grupărilor active. Posedînd o suprafață specifică mare, o bună rezistență mecanică și o capacitate de schimb superioară, acești schimbători de ioni cîștigă continuu noi domenii de aplicații.

Una din căile de dezvoltare privind noile domenii de aplicații constă în sinteza unor noi tipuri de schimbători de ioni pe bază de polimeri, care să fie stabili în condiții extreme de utilizare, la temperaturi ridicate, medii agresive și în cîmpuri intense de radiații. Pînă în prezent nu s-au găsit alte schelete macromoleculare organice superioare din acest punct de vedere copolimerului stiren divinilbenzen și grupelor funcționale SO_3H sau NR_3. Încercări interesante au fost efectuate totuși, iar dintre acestea merită citată realizarea unui copolimer α, β,β' trifluorstiren-divinilbenzen cu grupe sulfonice, rezistent la medii puternic oxidante, sau încercările de a obține schimbători de ioni din polimeri termostabili care conțin heterocicluri sau compuși elemento-organici.

De cîtva timp se studiază și polimeri care conțin grupe fosforice sau fosfinice, prin fosforilarea copolimerului stiren-divinilbenzen sau prin copolimerizarea unor monomeri ce conțin grupe reactive cu fosfor.

De asemenea s-au înregistrat progrese însemnate în realizarea unor schimbători anorganici de tip nou și anume a fosfatului de zirconiu, tungstatului de zirconiu și a molibdatului de zirconiu, care au stabilitate termică superioară (cca 150 °C) și rămîn neschimbați din punct de vedere structural chiar la doze de radiații peste 10^8 r.

Alături de realizările obținute în alte țări, cercetătorii români au înregistrat succese de prestigiu în domeniul sintezei schimbătorilor de ioni. Astfel, în cadrul Institutului de chimie macromoleculară Petru Poni" al Academiei R. S. România, Filiala Iași, s-a studiat pe rînd : sinteza schimbătorilor de ioni pe bază de silicoaluminați alcalini, sulfonarea cărbunilor indigeni, obținerea de schimbători de ioni cu capacitate ridicată de schimb din novolacuri și acizi ligno-sulfonici, sinteza schimbătorilor de ioni din policlorură de vinil, din monomeri acrilici, etc.

La Universitatea din București s-au realizat noi metode de sinteză a schimbătorilor de cationi sulfonici pe bază de fenol și formaldehidă.

Cercetări cu caracter aplicativ s-au desfășurat și în laboratoarele Combinatului Chimic Victoria care au dus la realizarea unor procedee de sinteză în fază pilot și industrială, a unei game largi de schimbători de ioni de polimerizare standard și macroporoși, care de cîțiva ani sînt livrați întreprinderilor din țară.

Continuarea în țară a cercetărilor și experimentărilor industriale din acest domeniu, pe baza unei colaborări strînse între cercetătorii ieșeni și cei de la Combinatul Chimic Victoria va asigura noi progrese ce vor contribui la extinderea proceselor de schimb ionic în noi ramuri ale industriei din țara noastră.

BIBLIOGRAFIE

1. *N. S. Thompson* : J. Roy. Agric. Soc. *11*, 1850 p. 68.
2. *J. T. Way* : J. Roy. Agric. Soc. *11*, 1850 p. 313 și *13* 1852 p. 123.
3. *M. Dima* și colab. : St. cerc. chim. Acad. R.P.R. Iași III 1955 nr. 3—4 p. 139—155.
4. Brev. brit. 450308—1936, 450.309 — 1936, 474.461 — 1937.
5. Patent american 259.455 — 1941.
6. *E. B. Trosteanskaia, A. B. Paskov* : Himia i him. prom. *2*, nr. 5 1957. p. 593.
7. *R. Kunin, F. X. Mc. Garvey* și *A. L. Farren* Chem. : Eng. Rev. *3*, 1957 p. 507.

ELEMENTE DE TEHNOLOGIE A PROGRAMĂRII (II)

EUGEN NOVICICOV, București

IV. Definirea obiectivelor

Unul din cele mai importante momente ale programării îl reprezintă definirea obiectivelor. Deși definirea obiectivelor instruirii nu reprezintă principial un aport specific al instruirii programate, totuși relevarea importanței acestui moment îi revine programării.

Această relevare a rezultat, după părerea noastră, datorită necesităților de a demonstra eficiența crescută a instruirii programate în raport cu modalitățile tradiționale de instruire.

Din acest punct de vedere se cuvine să se menționeze ca factori care impun o definire precisă a obiectivelor, următoarele două elemente :

a) programatorul trebuie să cunoască cît mai exact *comportamentul final* în așa fel încît să fie în măsură să poată planifica operațiile pe care le presupune programarea.

b) programatorul și beneficiarul trebuie să cadă de acord de la început : *ce anume trebuie să fie capabil să facă elevul după* ce a terminat parcurgerea programei.

În ce constă, de fapt, acest moment al programării ? Pe scurt, esența lui se poate reda astfel : conținutul materiei nu se definește în mod abstract, ci în termeni de comportament individual măsurabil.

Definirea obiectivelor în *termeni de comportament* înseamnă că nu este suficient să se noteze ce anume trebuie să știe elevul, ci și ceea ce trebuie să știe să facă acest elev ca urmare a parcurgerii programei. Ca un prim rezultat apare pentru programator necesitatea de a face o analiză amănunțită a subiectului respectiv și de a face precizările necesare.

Concret, pentru definirea obiectivelor în termeni de comportament se procedează după cum urmează :

A. *Se studiază sumarul manualului sau programei de învățămînt.* Acestea sînt elementele de la care se va pleca. Se va avea în vedere că sumarul sau programa analitică nu reprezintă decît o indicație asupra conținutului ; din această cauză ele nu trebuie să influențeze asupra conținutului sau ordinii în care materia respectivă va fi structurată în programa noastră.

Se delimitează obiectivele abstracte și operațiile concrete pe care le presupune subiectul respectiv. Nu este inutilă studierea sumarelor și a programelor pentru alte materii înrudite întrucît ele pot oferi sugestii, uneori deosebit de prețioase.

Ca urmare a acestei prime operații se redactează *inventarul de reguli* adică inventarul elementelor care vor constitui conținutul programei.

Un exemplu de inventar de elemente (Tema : Echilibrul corpurilor).

1. Asupra oricărui corp aflat în sfera de atracţie a pămîntului acţionează forţa de gravitaţie.

2. Orice corp lăsat liber în această sferă de atracţie cade spre pămînt.

3. Pentru a se evita căderea este necesară o forţă de reacţiune.

4. Forţa de reacţiune se poate aplica : a. într-un punct de susţinere ; b. la nivelul zonei (inferioare) de contact.

5. Echilibrul static se realizează atunci cînd forţa de gravitaţie şi forţa de reacţiune se află pe aceeaşi verticală.

6. Suspendarea corpurilor se poate realiza : a. printr-un fir ; b. printr-un ax.

7. În raport cu poziţia Cg faţă de punctul de suspensie, echilibrul realizat este : a. stabil ; b. nestabil ; c. indiferent.

8. Un corp suspendat se află în echilibru stabil cînd Cg se află sub punctul de susţinere, pe verticala dusă prin acesta.

9. Un corp suspendat se află în echilibru nestabil, cînd Cg se află deasupra punctului de susţinere, pe verticala dusă prin acesta.

10. Un corp suspendat este în echilibru indiferent cînd Cg coincide cu punctul de susţinere.

11. Sprijinirea corpurilor se poate realiza : a. printr-un punct ; b. prin mai multe puncte formînd o bază de susţinere.

12. Un corp sprijinit intr-un singur punct este în echilibru nestabil deoarece Cg se află deasupra punctului de sprijin.

13. Un corp sprijinit printr-o bază de susţinere este în echilibru stabil dacă verticala dusă din Cg cade în perimetrul format de cele mai îndepărtate puncte ale bazei.

14. Stabilitatea unui corp creşte : a. proporţional cu suprafaţa bazei de susţinere ; b. proporţional cu greutatea corpului ; c. invers proporţional cu distanţa dintre Cg şi baza de susţinere.

B. Etapa următoare o constituie : *armonizarea şi definirea propriu-zisă a obiectivelor*. După cum subliniază numeroşi specialişti, adeseori sînt greu de împăcat imperativele sumarului cu nevoile particulare ale elevilor şi cu scopurile specifice ale instruirii.

Acesta este momentul în care programatorul va trebui să definească cu claritate criteriile după care va fi apreciat progresul elevilor săi. El îşi va formula aceste criterii în termeni de comportament observabil şi măsurabil, punîndu-şi întrebări de tipul celor care urmează :

— ce anume se speră că va şti să facă elevul cînd va ajunge la finele programei ?

— la ce întrebări va putea să răspundă ?

— ce operaţii va fi în stare să facă şi la ce nivel ?

— în ce anume se va modifica comportamentul elevului ?

— cum se vor putea observa şi măsura aceste schimbări ?

Se elaborează *lista obiectivelor* care caracterizează comportamentul respectiv.

I. K. Davies numeşte un astfel de comportament al elevului *comportament tip*.

Comportamentul real care se obţine la sfîrşitul parcurgerii programei este denumit *comportament final*.

Aceste două tipuri de comportament nu sînt sinonime. În timp ce comportamentul tip precizează obiectivele programei (adică ceea ce se intenţionează să se obţină), comportamentul final reprezintă nivelul real atins de elevi, adică rezultatul concret obţinut ca urmare a parcurgerii programei.

Pentru o înțelegere mai clară a problemei discutate, redăm un exemplu de obiective stabilite pentru aceeași temă (Echilibrul corpurilor).

După parcurgerea programei elevul trebuie:

1. Să știe că în zona de atracție a pămîntului orice corp lăsat liber cade spre pămînt.
2. Să știe că reacțiunea la cădere se face prin aplicarea unei forțe într-unul sau mai multe puncte ale corpului care cade.
3. Să poată diferenția corpurile suspendate de cele sprijinite (în sens de așezate).
4. Să poată determina baza de susținere a corpurilor sprijinite.
5. Să redea condițiile în care un corp se află în echilibru stabil, nestabil, indiferent.
6. Să poată determina starea de echilibru a corpurilor suspendate și sprijinite.
7. Să redea condițiile în care crește stabilitatea unui corp.
8. Să determine, comparativ, stabilitatea unor corpuri.

V. Textul de eficacitatea

După definirea obiectivelor, programatorul dispune de o imagine destul de clară a ceea ce vor fi în stare să facă elevii după parcurgerea programei (sau cel puțin ceea ce ar trebui să poată face!). În acest moment, cînd există deci o formulare a obiectivelor, dar încă nu s-a trecut la elaborarea programei, se construiește *testul final*. Acest test se construiește acum pentru ca elaborarea programei să fie făcută în raport cu obiectivele; în caz contrar, adică în cazul în care acest test s-ar construi după elaborarea programei, optica programatorului ar fi în pericol de a fi alterată de programă. Se impune a sublinia încă o dată că obiectivele determină conținutul și orientarea programei (nu invers), și deci nivelul de atingere a acestora trebuie testat (nu programat).

Pe de altă parte, odată elaborat înaintea programei, testul final poate fi supus criticii altor specialiști în materia respectivă, observațiile cărora pot oferi sugestii prețioase nu numai pentru testarea obiectivelor, ci și chiar pentru programa în sine.

Nu este lipsită de interes administrarea acestui test final mai multor grupe de subiecți care au trecut deja prin capitolele respective.

Testul final anvizajează întregul conținut al programei. Dacă programa cuprinde un curs întreg și a fost elaborată pe părți ale acestui curs, testul final va cuprinde și el elemente reprezentative din fiecare parte a programei.

Forma sub care apar întrebările testului final este condiționată de specificul materiei programate. Astfel, dacă programa își propune ca elevii să rețină formule, definiții etc., atunci testul final va cuprinde întrebări clare, cît mai scurte, solicitînd răspunsuri de asemenea scurte, de exemplu:

— „care este formula...”

— „dați definiția fenomenului...” etc.

În cazul în care obiectivele presupun interpretarea demonstrației sau alte operații de această categorie, se vor formula teme care să solicite astfel de operații, dar se impune a se menționa faptul că acest fel de întrebări duce la răspunsuri care prezintă dificultăți în ceea ce privește corectarea și cuantificarea lor.

Din acest punct de vedere, ar fi de dorit ca testul să cuprindă de cît mai multe ori întrebări cu mai multe răspunsuri posibile, dintre care numai unul corect. Testul prezentat sub această formă este uşor de corectat şi de cuantificat.

În ceea ce priveşte numărul întrebărilor sau temelor pe care le poate cuprinde testul final nu există nici un fel de regulă, totul depinzînd de specificul disciplinei, de obiectivele fixate, de numărul lor, etc.

Se poate spune însă că durata de lucru la acest test final să nu depăşească în medie 1 oră. Dacă un test final se poate prezenta în forma „rezolvaţi problema următoare" (urmează problema), nu este mai puţin adevărat că un alt test final poate fi următorul (Tema : Echilibrul corpurilor) :

1. Din cele două corpuri (A, B) lăsate liber, care va cădea spre pămînt ?

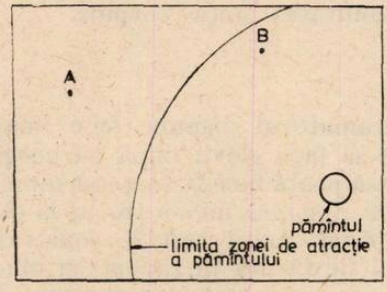


Fig. 1

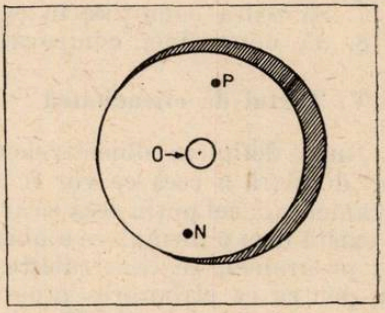


Fig. 2

2. Avînd centrul de greutate în punctul O, în care din celelalte puncte trebuie aplicată forţa de reacţiune pentru a obţine : a. un echilibru stabil; b. un echilibru indiferent.

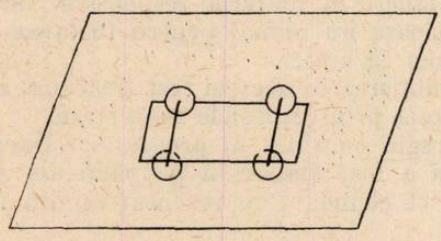


Fig. 3

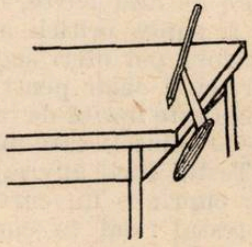


Fig. 4

3. Determinaţi baza de susţinere a acestui corp :
4. Cînd creşte stabilitatea unui corp ?
5. De ce un creion poate sta într-o astfel de stare de echilibru ?

Pentru problematica abordată în acest capitol a se vedea (în afara lucrărilor menţionate la capitolul precedent) : Gagne, R. M. *Curriculum research and the promotion of learning*, în „Perspectives of Curriculum Evaluation" AERA Monograph Series on Curriculum Evaluation No.1, Chicago 1967 ; Bloom, B. S. (ed.), *Taxonomy of Educational Objectives*, New York 1956 ; Mager R. F., *Preparing Objectives for Programmed Instruction* San Francisco 1962 ; Glaser R (ed.), *Teaching Machines and Programed Learning. II. Data and Directions*, Washington 1965 ; Gagne R. M., *Learning Hierarchies*, Educational Psychologist, vol. 6, No. 1, 1968 ; John D. McNeil, *The Influence of Programed Learning upon Curriculum Research*, în „Programs, Teachers and Machines" (ed. Alfred de Grazia, David A. Lohn), Bantam Matrix Editions, 1964.

EFECTUL INTERACȚIEI DE SCHIMB ASUPRA SPECTRELOR IONILOR DE Co^{++} COORDINATI OCTAEDRIC*

ATH. TRUȚIA și M. VODĂ, I.F.B.

Diverși autori au relatat în lucrările lor despre efectul interacției de schimb asupra spectrelor cîtorva metale de tranziție complexate în cristale [1—6].

Presupunerea că o interacție de schimb între spinii a doi ioni de metale de tranziție ar putea avea loc, cînd ele sînt foarte aproape unul de celălalt, a servit ca un foarte bun instrument în explicarea unor benzi de absorbție rezultate din tranziții interzise de regula spinului. Interacții

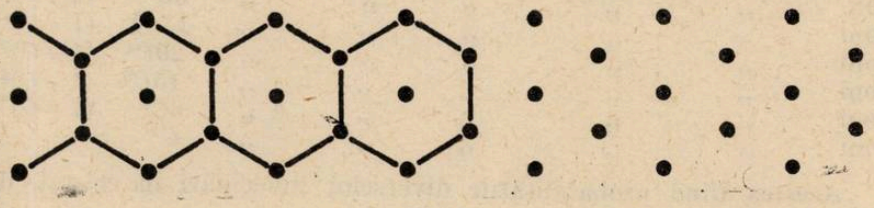


Fig. 1

de schimb spin-spin pot avea loc în cadrul unor grupe de ioni formate din doi, trei, patru, etc. ioni de același fel sau de tipuri diferite.

După această idee, regula de selecție pentru spin cu privire la tranziții, se aplică pe perechea de ioni cuplați, valoarea spinului termenilor respectivi obținîndu-se din suma spinilor ionilor individuali. Urmează că unele tranziții interzise de regula spinului într-un ion izolat, devin permise după spin, pentru perechea respectivă [1—3]. În plus, s-a observat [2] că sînt posibile de asemenea și tranziții pentru care $\Delta S = \pm 1, \pm 2, \ldots$ Intensitatea tuturor acestor benzi de absorbție este, deci, puternic dependentă de concentrația metalului de tranziție în cristal.

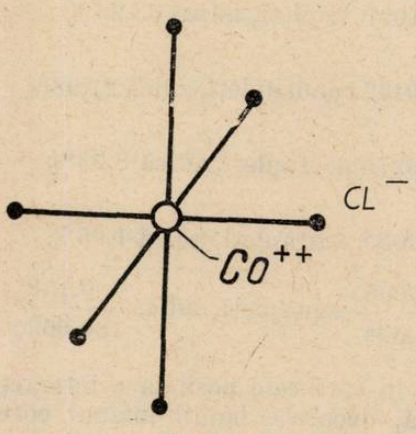


Fig. 2

Cristalul care a servit, în cazul nostru, drept rețea gazdă pentru ionul de cobalt a fost $CdCl_2$, un material diamagnetic cu o structură ce constă din plane de ioni metalici, dispuse între două plane de clor, iar în cadrul acestor plane ionii fiind dispuși regulat în formă de hexagon (*fig. 1*), astfel încît orice ion metalic este înconjurat octaedric de ionii de clor (*fig. 2*).

Pentru o astfel de structură în straturi, dacă C este concentrația de ioni de Co^{++} pe număr total de ioni ai rețelei, $Cd^{++} + Co^{++}$, atunci: $C = \frac{N_{Co}}{N_{Co} + N_{Cd}}$ și reprezintă în același timp probabilitatea ca un ion

* Comunicare ținută în cadrul Simpozionului național „Interacția corpului solid cu radiația" Cluj-Aprilie 1970.

de Co^{++} să fie găsit într-un anumit loc în reţeaua de $CdCl_2$. Probabilitatea ca un ion să fie de Co^{++} şi nici-un vecin din cei şase mai apropiaţi, (fig. 1) să nu fie de Co, este $C\,(1-C)^6$, iar probabilitatea ca un vecin să fie de acelaş tip cu el (Co^{++}) şi ceilalţi diferiţi este $C.6C.\,(1-C)^5$, în timp ce probabilitatea ca doi vecini să fie de acelaşi tip cu el şi restul diferiţi este $C.C.C.\,(1-C)^4\,\frac{6.5}{2!}$ s.a.m.d.

Avem deci următoarea situaţie:
0 ioni de Co^{++} în vecinătate ionului central de Co^{++}; probabilitatea este:

						C	$(1-C)^6$
1 ion	„	„	„	„	„	$6C^2$	$(1-C)^5$
2 ioni	„	„	„	„	„	$15C^3$	$(1-C)^4$
3 ioni	„	„	„	„	„	$20C^4$	$(1-C)^3$
4 ioni	„	„	„	„	„	$15C^5$	$(1-C)^2$
5 ioni	„	„	„	„	„	$6C^6$	$(1-C)$
6 ioni	„	„	„	„	„	C^7	

Acestea fiind probabilităţile diverselor învecinări în cristal, dacă avem o concentraţie de 33%, adică $C = \frac{1}{3}$ avem următoarea situaţie:

0 $\quad \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^6 = \left(\frac{1}{3}\right)^7 . 2^6 - \frac{64}{2187}$ 0,0292 singleţi, adică 8,78%

1 $\quad 6\left(\frac{1}{3}\right)^7 . 2^5 - \frac{64}{729}$ 0,0878 dubleţi, adică 26,32%

2 $\quad 15\left(\frac{1}{3}\right)^7 . 2^4 - \frac{80}{729}$ 0,1097 tripleţi, adică 33,90%

3 $\quad 20\left(\frac{1}{3}\right)^7 . 2^3 - \ldots$ 0,0432 cuadrupleţi, adică 21,98%

4 $\quad 15\left(\frac{1}{3}\right)^7 . 2^2 - \ldots$ 0,0275 pentapleţi, adică 8,23%

5 $\quad 6\left(\frac{1}{3}\right)^7 . 2 - \ldots$ 0,0055 sextapleţi, adică 1,65%

6 $\quad \left(\frac{1}{3}\right)^7 - \ldots \frac{0{,}0005}{0{,}3334}$ septapleţi, adică $\frac{0{,}15\%}{100{,}00\%}$

Pentru cea mai simplă învecinare în care este posibilă o interacţie de schimb spin-spin teoria este simplă, deoarece hamiltonianul corespunzător este destul de simplu.

$$\delta H = -2J\,(\vec{S}_1, \vec{S}_2) \tag{1}$$

unde J este partea spaţială a integralei de schimb, în timp ce $\vec{S}_1$ şi $\vec{S}_2$ se referă la operatorii de spin ai celor două perechi de ioni. Elementele de matrice pentru nivelele de energie ale perechilor sînt date de:

$$< \alpha_{1i}\,\alpha_{2k}|\,\delta H\,|\,\beta_{1j}\,\beta_{2k} > = -2J < \alpha_{1i}\,\alpha_{2k}|\,\vec{S}_1\,\vec{S}_2\,|\,\beta_{1j}\,\beta_{2l} > \tag{2}$$

unde α și β sînt părțile de spin ale funcțiilor de undă ale sistemului. Luînd în considerație faptul că :

$$\vec{S}_1 \vec{S}_2 = S_{1x} S_{2x} + S_{1y} S_{2y} + S_{1z} S_{2z} \text{ și} \tag{3}$$

$$S_+ = S_x + iS_y ; \quad S_- = S_x - iS_y \tag{4}$$

obținem :

$$S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-) ; \quad S_y = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-) \tag{5}$$

Întorcîndu-ne la (3) avem :

$$\vec{S}_1 \vec{S}_2 = \frac{1}{2}[S_{1+} S_{2-} + S_{1-} S_{2+} + 2 S_{1z} S_{2z}] \tag{3'}$$

astfel că (1) dă :

$$<\alpha_{1i}\, \alpha_{2k}|\, \delta H |\, \beta_{1j} \beta_{2l}> = -2J\,[<\alpha_{1i}|\, S_{1+}|\, \beta_{1j}><\alpha_{2k}|\, S_{2-}|\, \beta_{2k}> +$$

$$+ <\alpha_{1i}|\, S_{1-}|\, \beta_{1j}><\alpha_{2k}|\, S_{2+}|\, \beta_{2l}> + <\alpha_{1i}|\, S_{1z}|\, \beta_{1j}><\alpha_{2k}|\, S_{2z}|\, \beta_{2l}>] \tag{1'}$$

cu

$$<\alpha_{1i}|\, S_{1+}|\, \beta_{1j}> = (S_1 - \beta_{1j})^{1/2}\,(S_1 + \beta_{1j} - 1)^{1/2}\, \delta_{\alpha 1i,\, \beta 1j + 1}$$

și

$$<\alpha_{1i}|\, S_{1-}|\, \beta_{1j}> = (S_1 + \beta_{1j})^{1/2}(S_1 - \beta_{1j} + 1)^{1/2}\, \delta_{\alpha 1i,\, \beta 1j - 1}$$

Expresii similare se obțin pentru S_2, $\delta_{\alpha,\beta} \pm 1$ fiind simbolul Kronecker.

După cum au arătat Ferguson și Guggenheim, tranzițiile interesante sînt acelea care au loc între stări avînd aceeași configurație electronică cu starea fundamentală ; în cazul nostru, de la starea fundamentală (configurație e^2t) la stările Γ_4, Γ_5 (^2G) și Γ_4, Γ_5 (^2H). Aceste tranziții sînt de salt pur de spin. Vom discuta tranzițiile amintite pentru cîteva probe : $CoCl_2$, $CdCl_2 : CoCl_2$, $LiCl : CoCl_2$ și $Cs\,Co\,Cl_3$ monocristale, ca și pentru straturi policristaline de $2AlCl_3 : CoCl_2$.

Experimental.

Noi am măsurat spectrele monocristalelor de $CoCl_2$ (preparate printr-o tehnică ușor modificată [1] așa cum am arătat în altă parte pentru $CdCl_2 : CoCl_2$ [8]), la temperatura de 77 °K folosind un monocromator Zeiss cu oglinzi, un fotomulplicator sovietic FEU 18—A, cuplat la un galvanometru înregistrator „Sefram" tip GRVAC. Grosimile acestor cristale erau mari, de pînă la 0,5 mm, pentru a evidenția benzile de absorbție datorate interacției spin-spin. Spectrul corespunzător este arătat în fig. 1c.

Monocristalele de $CdCl_2$:$CoCl_2$ cu diferite concentrații de Co^{++} cunoscute (nedepășind 5% molar), au fost crescute cum s-a arătat în altă parte și clivate cu foarte bune suprafețe optice. Spectrele lor sînt arătate în fig. 1. a. Cum nu am reușit să creștem monocristale foarte

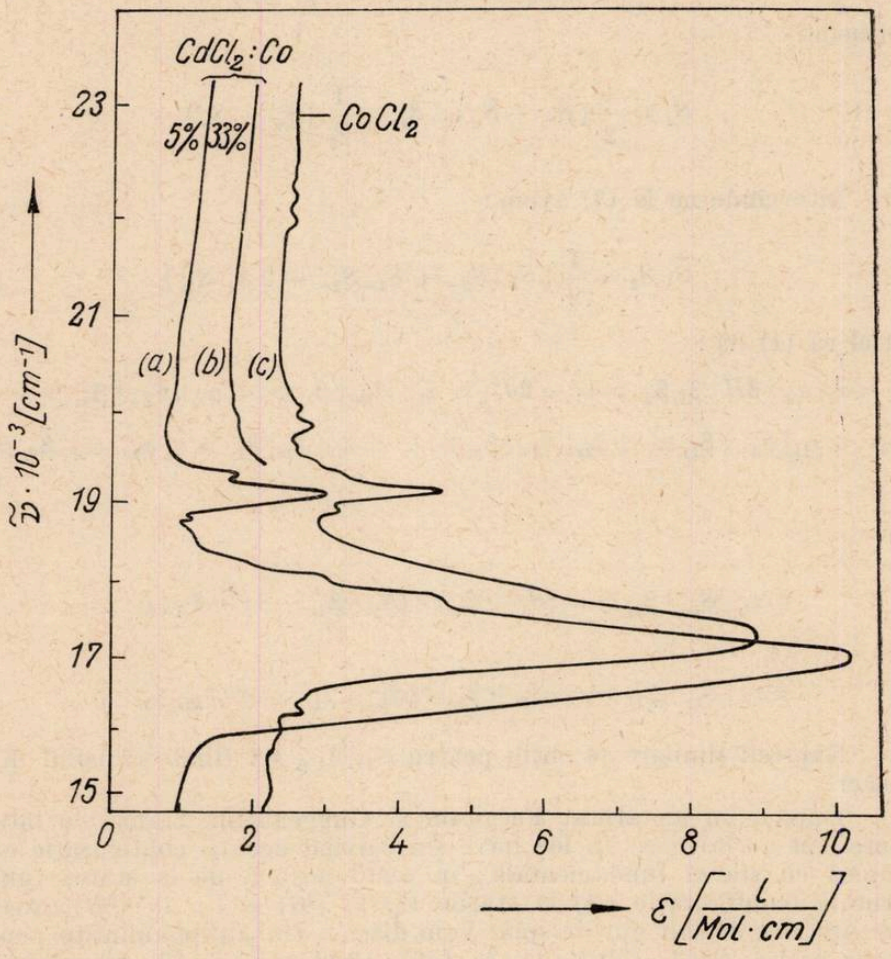


Fig. 1b, 1b, 1c

bune de $CdCl_2$: $CoCl_2$ prin tehnica Bridgeman, cînd concentrația de cobalt este mai mare de 5%, am folosit tehnica celulelor plate de quartz arătată în altă parte [9], obținînd cristale suficient de bune. Porțiunea importantă a spectrului unui astfel de cristal este arătat în fig. 1. b.

Concentrația cobaltului în cristale a fost controlată prin dizolvarea lor în apă distilată și măsurînd intensitatea benzii de absorbție datorită tranziției $^4F\Gamma_4 \rightarrow {}^4P\Gamma_4$ a complexului $[Co6H_2O]^{+2}$, pentru cîteva soluții etalon. În prealabil am stabilit că nu există nici o influență măsurabilă a $CdCl_2$ asupra intensității benzii de absorbție a $[Co6H_2O]^{+2}$ pentru cristale de $CdCl_2$: $CoCl_2$ avînd concentrații de pînă la 2% molar

în $CoCl_2$ (Soluțiile menționate aveau totdeauna o concentrație situată în jurul lui 0,1 mol/l cobalt). Astfel, concentrațiile găsite $\frac{Co}{Co+Cd}$(mol) erau la nu mai mult de 5% din acelea cunoscute prin cîntărirea materialelor înainte de topire.

Monocristalele de LiCl : $CoCl_2$ au fost crescute prin metoda Czochralski pentru concentrații nedepășind 2% molar.

Cristale cu concentrații mai mari au fost obținute prin aceeași tehnică a celulelor plate din quartz cum am menționat mai înainte. Pe măsură ce concentrația de Co crește, cristalele de LiCl devin din ce în ce mai tulburi.

Monocristalele de $CsCoCl_3$ au fost obținute prin metoda Bridgeman pentru o singură concentrație de 50% molar. Ele sînt monocristale bune, mari (cîțiva cm^3), clivînd preferențial într-o direcție, și sînt foarte fragile. De asemenea ele nu sînt higroscopice.

Straturile policristaline de $2AlCl_3$: $CoCl_2$ au fost obținute prin topirea cantităților de $AlCl_3$ și $CoCl_2$ calculate stoechiometric, în celule subțiri din quartz, din nou pentru o singură concentrație.

Toate probele obținute prin tehnica celulelor plate de quartz au fost măsurate așa cum provin ele din cuptor, adică în celulele lor.

Aceste ultime trei tipuri de probe au fost folosite exclusiv pentru a verifica existența ionilor de Co cuplați în interacție de schimb, prin urmare noi am urmărit numai tranziția $^2F\Gamma_4 \rightarrow {}^2H\Gamma_4$, fig.2a.

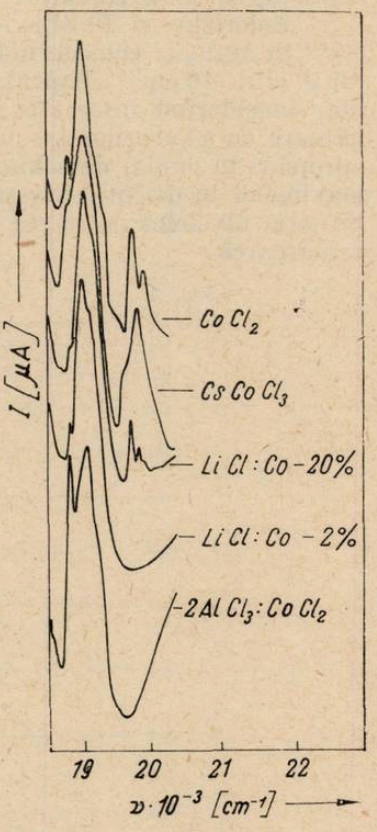


Fig. 2a

Rezultate și discuții.

Figurile 1. a și 1. c arată o marcantă dependență de concentrație a intensității benzilor de absorbție aparținînd tranzițiilor :

$$^2F\Gamma_4 \rightarrow {}^2G\Gamma_4,\ {}^4F\Gamma_4 \rightarrow {}^2G\Gamma_5,\ {}^4F\Gamma_4 \rightarrow {}^2H\Gamma_4 \text{ și } {}^4F\Gamma_4 \rightarrow {}^2H\Gamma_5$$

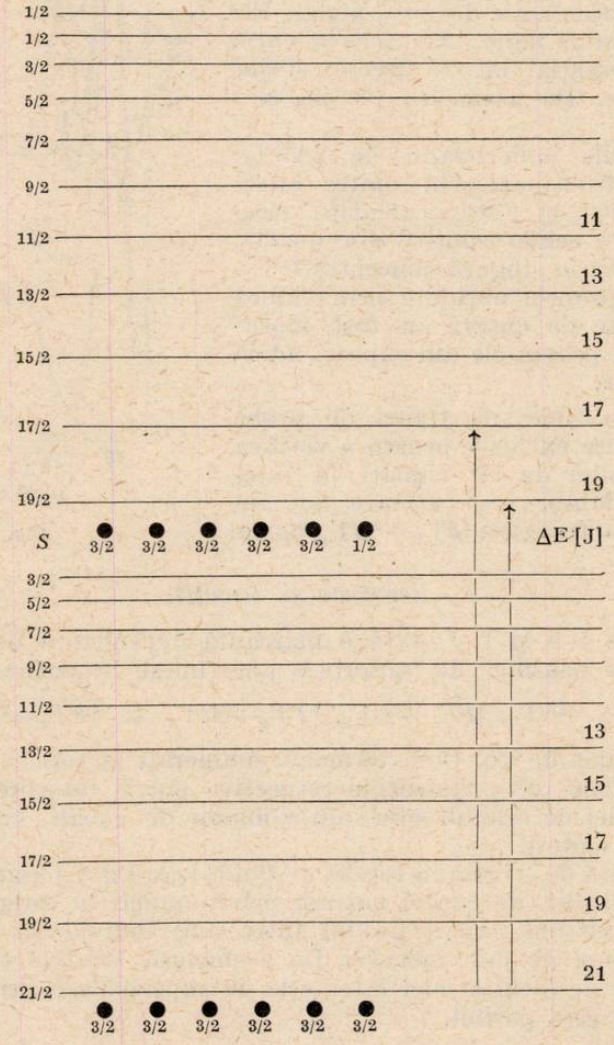
ale complecșilor de Co. Cum termenii enumerați au toți aceeași configurație electronică (e^2t), tranzițiile respective pot fi interpretate ca datorate interacției de schimb spin-spin a ionilor de cobalt, grupați cel mai probabil în septeți.

Structura de straturi a rețelei de $CoCl_2$ (sau $CdCl_2$) arată că în considerarea condițiilor de cuplaj noi am privit numai în interiorul unei foi de ioni, neexistînd cuplaj posibil între ioni individuali aparținînd la diverse straturi de ioni metalici. De asemenea, stratele sînt destul de departe unul de altul și nici interacție de superschimb prin intermediul unui clor nu este posibil.

Considerînd aranjamentul hexagonal al ionilor de Co într-un strat de Cd (cristal de $CdCl_2$:$CoCl_2$), urmează conform calculelor anterioare că la concentrația de 33% molar avem un număr de perechi de 26,9% din totalul ionilor de cobalt. Cum însă, banda de absorbție de la 19.900 cm^{-1} este foarte slabă, rezultă că nu ionii cuplați în perechi sînt responsabili de această tranziție.

Belorizky și Phillips studiind interacția de schimb între ionii de Co^{++} în MgF_2 și considerînd ionii cuplați în triade, obțin pentru valoarea lui J cifra 10 cm^{-1}. Faptul că valoarea integralei de schimb obținută de noi, considerînd interacția de schimb în cadrul septeților, este asemănătoare cu a autorilor sus citați, este o dovadă că grupurile de șapte ioni apropiați în cuplaj de schimb prin spinii lor sînt responsabile de variația maximelor în discuție funcție de concentrația ionului de cobalt din rețea. Situația nivelelor pe starea fundamentală și cea excitată a septeților este următoarea :

Fig. A



Într-un strat propriu ionii sînt cuplaţi feromagnetic, iar straturile între ele sînt cuplate antiferomagnetic (se cunoaşte din măsurători magnetice), astfel încît nivelul cel mai de jos trebuie să aibă spinul maxim. Tranziţiile au loc cum se arată în schemă, pentru fiecare dublet. Fig. A.

Primele benzi de absorbţie care apar cînd concentraţia de Co creşte, sînt acelea de la 19.820 cm^{-1} şi 20.010 cm^{-1}, pentru care $\Delta S = 1$ şi respectiv $\Delta S = 2$. Celelalte, mai slabe, apar numai cînd concentraţia de Co este foarte mare, sau în $CoCl_2$ pur. Cum benzile sînt toate datorate tranziţiilor la nivele de energie avînd spinul 19/2 şi 17/2, există o diferenţă de energie de 19 J între componentele fiecărui dublet. Egalînd această diferenţă de energie cu cea rezultată experimental din intervalul între componenţii dubletului, obţinem valoarea integralei de schimb:

$$\Delta E = 190 \text{ cm}^{-1} = 19\,J, \quad J = 10 \text{ cm}^{-1}.$$

În cristalele de $LiCl:CoCl_2$ ionii de cobalt sînt izolaţi unul de altul. Pe de altă parte cristalele de $LiCl:CoCl_2$ au un aspect tulbure, indicînd că ionii de cobalt fac coloizi de $CoCl_2$, astfel că o interacţie de schimb este posibilă chiar la concentraţii mai mici. Spectrele din fig. 2 a nu arată nici o interacţie de schimb la 2% molar sau mai puţin, dar banda 19.900 cm^{-1} se vede bine la 20% sau mai mult. Reţeaua de $CsCoCl_3$ are structură de perowschit. Ionii de cobalt sînt izolaţi unul de altul (nici o interacţie de schimb n-ar putea avea loc), dar superschimbul este iarăşi posibil; dubletul menţionat este bine văzut în spectru. Date

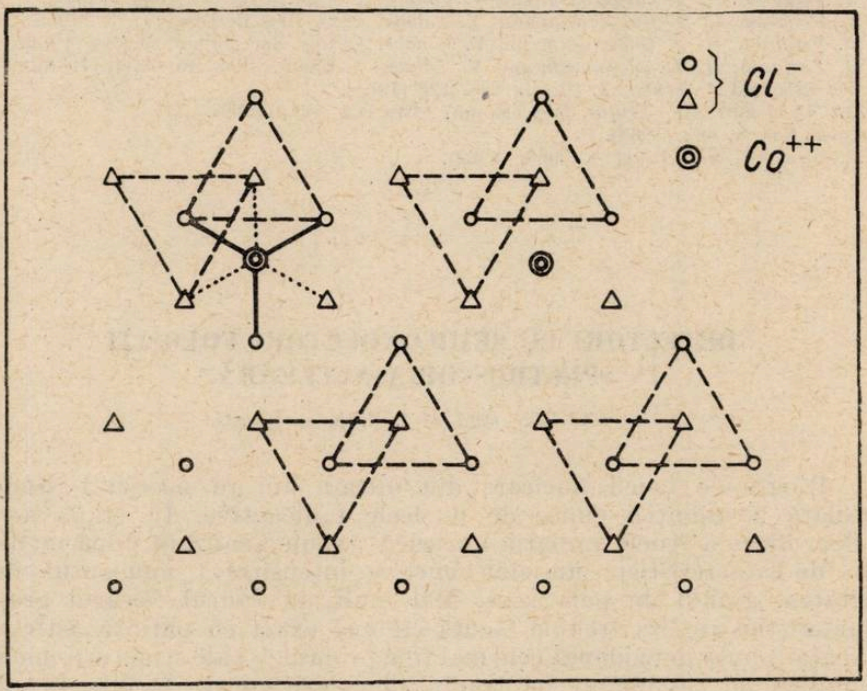


Fig. 3

noi sînt necesare pentru a vedea dacă superschimbul joacă un oarecare rol în a face vizibil spectrul de interacţie spin-spin. Nu vedem o altă interpretare a acestui spectru, fig. 2 a, decît fiind datorat grupului Co—Cl—Co în probele noastre.

$2AlCl_3:CoCl_2$ are o structură complicată [10], fig. 3, dar ionii de clor sînt distribuiţi ortoedric în jurul ionului de cobalt. Nici o interacţie de schimb sau superschimb nu este posibilă. Aceasta o demonstrează spectrul. Nu există nici o bandă de interacţie spin-spin.

Concluzii

1. — Spectrele cuplajelor de ioni de cobalt aflaţi în interacţiune de schimb au fost detectate în $CoCl_2$, $CdCl_2:CoCl_2$, $CsCoCl_3$, $LiCl:CoCl_2$ monocristale, şi legate de concentraţia cobaltului.

2. — Constanta corespunzătoare de cuplaj a fost evaluată pentru toţi termenii avînd aceeaşi configuraţie electronică cu starea fundamentală.

3. — Patru dubleţi menţionaţi sînt consideraţi ca fiind datoraţi interacţiei de schimb spin-spin şi nu cuplajului spin-orbită.

4. — Nici o interacţie de schimb n-a fost observată în $2AlCl_3:CoCl_2$ care este în acord cu structura reţelei cristalului, dată de Ibers [10]

5. — Superschimbul este posibil să aibă loc în monocristale de $LiCl:CoCl_2$ şi $CsCoCl_3$.

BIBLIOGRAFIE

1. *A. L. Ghawlow, D. L. Wood* şi *A. M. Clogston*, Phys. Rev Letters 3, 271, (1959).
2. *D. S. Mc. Clure*, J. Chem. Phys. 3. a, 2850 (1963).
3. *J. Ferguson, H. J. Guggenheim* and *Y. Tanabe*, J. Appl. Phys. 36, 1046, (1965).
4. *J. Ferguson, H. J. Guggenheim* and *Y. Tanabe*, Phys. Rev. Letters, 14, 737 (1965).
5. *J. Ferguson, H. J. Guggenheim* and *Y. Tanabe*, J.Phys. Soc. Japan, 21, 692 (1966).
6. *J. Ferguson, H. J. Guggenheim* and *Y. Tanabe*, J. Chem.-Phys. 45, 1134, (1966).
7. *M. Lébl* and *J. Truka*, Z. Physik 186, 128 (1965).
8. *M. Vodă* and *Ath. Truţia*, Rev. Roum. Phys. 14, 551, (1969).
9. Stat. Sal. 8, 663 (1963).
10. *J. A. Ibers* Acta Cryst. 15, 967, (1962).

DETECTORI CU SEMICONDUCTORI FOLOSIŢI ÎN SPECTROSCOPIA NUCLEARĂ.*

OCTAVIAN DULIU I. F. A. Bucureşti

Progresele fizicii nucleare din ultimii ani au necesitat studierea detailată a radiaţiei emise de nucleele radioactive. În etapa actuală de dezvoltare a fizicii, radiaţia nucleară trebuie analizată după un număr mare de caracteristici, cum sînt : energia, intensitatea, momentul cinetic, paritatea, gradul de polarizare. Mai mult, în cadrul fiecărui grup de caracteristici analiza trebuie făcută cît mai exact cu putinţă, astfel încît să poată fi puse în evidenţă cele mai fine proprietăţi ale structurii nucleelor şi implicit un pas înainte pe drumul elucidării naturii forţelor nucleare.

După aproape zece ani de studii şi experimentări, un tip de detectori bazaţi pe particularităţile interacţiei radiaţiei cu corpul solid capătă o tot mai mare utilizare practică în fizica nucleară.

* Lucrare prezentată la simpozionul naţional „Interacţia corpului solid cu radiaţia" — Cluj, Aprilie 1970.

Funcţionarea acestor detectori se bazează pe apariţia de purtători liberi (electroni şi goluri) în urma interacţiei radiaţiei nucleare cu un cristal semiconductor, purtători ce pot fi colectaţi prin aplicarea unei tensiuni electrice exterioare.

Înainte de a discuta proprietăţile şi caracteristicile detectorilor cu semiconductori ar fi utilă o scurtă trecere în revistă a modului în care radiaţia interacţionează cu corpul solid.

Pentru concretizare vom discuta detectarea radiaţiilor β şi γ. La trecerea radiaţiei β prin substanţă au loc ciocniri elastice şi neelastice cu nucleele şi electronii mediului de frînare. În urma acestor ciocniri electronii cedează complet energia lor corpului pe care-l străbat, ajungînd ca în final să fie captaţi de acesta, dacă parcursul total este mai mic sau egal cu dimensiunea medie a probei. Mărimea ce interesează în mod deosebit la electroni cît şi la toate celelalte particule cu parcurs finit, este parcursul maxim al acelei particule în substanţa considerată. Cunoaşterea parcursului maxim are o mare importanţă, deoarece pentru detectarea tuturor particulelor de o anumită energie ce străbat un detector este necesar ca parcursul lor maxim în detector, să fie mai mic decît grosimea stratului sensibil; în caz contrar radiaţia va ceda doar o parte din energia sa detectorului, obţinîndu-se astfel informaţii eronate cu privire la energia particulei incidente.

Pentru radiaţia γ, radiaţie cu parcurs infinit, problema detectării se modifică puţin. Desigur că, nu se pot realiza detectori de grosimi infinite pentru a stopa complet cuantele γ. Din fericire, modul în care radiaţia γ interacţionează cu materia a soluţionat această problemă. Cuantele γ pot ceda energia lor mediului pe care-l străbat prin efect fotoelectric, efect Compton şi generare de perechi.

PARCURS MAXIM PENTRU ELECTRONI

$R = 0{,}11\,(\sqrt{1+22{,}4\,E_0^2}-1)$

FLAMERSFELD

$0 < E_0 < 3$MeV $\qquad E_0 > $MeV

FLAMERSFELD

$R = 0{,}571\,E_0 - 0{,}161$

BLEUER & ZUNTI

R / Energie keV	Si (μ)	Ge (μ)
50	15	5,5
100	60	24
500	560	330
1000	1800	790
5000	10.000	5.000

Efectul fotoelectric este cel mai important, deoarece, în urma interacţiei fotonului incident cu sistemul electron-atom, el cedează întreaga sa energie acestui sistem, producînd un fotoelectron de energie egală cu cea a fotonului incident—dacă se neglijează în primă aproximaţie energia de legătură şi cea de recul. În urma efectului fotoelectric, cristalul detector preia întreaga energie a fotonului incident, obţinîndu-se astfel la ieşirea din detector un semnal proporţional cu energia cuantei γ incidente. O caracteristică a fotoefectului care a fost luată în considerare la realizarea detectorilor este dependenţa secţiunii eficace de producere, de puterea a 5-a a Z-ului elementului folosit ca detector. Astfel că, pentru a realiza detectorii cu înaltă eficacitate la radiaţia γ, trebuiesc folosite materiale semiconductoare cu Z mare, de exemplu, Ge.

Prin efect Compton fotonul incident cedează doar o parte din energia sa cristalului detector.

Suprapunerea acestor efecte face ca forma unui spectru γ să fie complicată mai ales în cazul în care sursa γ are o schemă de dezinte-

grare complexă. De aceea, pentru a putea rezolva astfel de scheme de dezintegrare sînt necesari detectori cu înaltă putere de rezoluţie, capabili să poată capta şi pune în evidenţă în mod deosebit două cuante γ cu energii foarte apropiate.

Caractereristica comună de interacţie a radiaţiilor nucleare cu corpul solid este aceea că energia lor este preluată de către masa cristalului pe care o străbat, energie ce serveşte la apariţia electronilor şi a golurilor în interiorul cristalului semiconductor. Cum această energie este preluată treptat de către reţeaua cristalului, în cazul radiaţiei β precum şi a celorlalte particule încărcate, în mod direct de la particula incidentă, iar în cazul radiaţiei γ în mod indirect, ca un proces secundar de la fotoelectroni şi electroni de recul, numărul de perechi electron-gol ce apar pe unitatea de parcurs nu depinde de energia particulei incidente, ci numai de cantitatea de energie pierdută de aceasta pe unitatea de parcurs. În felul acesta numărul total de perechi electron-gol apărute este direct proporţional cu energia totală a particulelor incidente. Proprietatea aceasta de liniaritate a răspunsului pe un domeniu energetic larg caracterizează actualii detectori cu semiconductori.

Ca mod de funcţionare, aceşti detectori au multe puncte comune cu camera de ionizare. Într-o cameră de ionizare, particula incidentă produce perechi electron-ion pozitiv, în timp ce într-un detector cu semiconductori apar perechi electron-gol, astfel încît, problema detectării radiaţiilor se reduce în ultima instanţă la problema colectării sarcinilor libere ce apar, colectare ce se realizează printr-un cîmp electric exterior. Semnalul produs de detectori va fi astfel proporţional cu cantitatea de sarcini libere apărute, şi deci, datorită liniarităţii detectorilor, proporţional cu energia particulei incidente.

Deosebirea principală ce face ca actualii detectori cu semiconductori să fie net superiori camerelor de ionizare, constă, în marele număr de perechi electron-gol ce apar în detector în urma interacţiei cu radiaţia. Datorită energiei de legătură mult mai mici, precum şi modului mai direct de apariţie a purtătorilor liberi, cantitatea de energie necesară producerii unei perechi electron-gol este de aproximativ 3,5 eV pentru Si şi 2,9 eV pentru Ge, faţă de 30 eV pentru o cameră de ionizare şi 300 eV pentru un cristal scintilator; într-un detector cu semiconductori pentru aceeaşi cantitate de energie cedată apar aproximativ de zece ori mai mulţi purtători liberi — perechi electron-gol — decît într-o cameră de ionizare şi de aproximativ o sută de ori mai mulţi decît într-un contor cu scintilaţie. Aceasta face ca fluctuaţiile statistice să fie considerabil mai reduse şi deci are loc o creştere corespunzătoare a puterii de rezoluţie, unul din criteriile cele mai importante de apreciere a calităţii unui detector.

Adăugînd la aceste calităţi şi o putere de stopare a radiaţiilor mult mai mare, datorită densităţii ridicate a materialului semiconductor, precum şi dimensiunile reduse cuplate cu lipsa oricărei corecţii de fereastră, putem obţine o imagine completă a avantajelor noilor tipuri de detectori.

Singurele inconveniente constau în dificultatea de a colecta sarcinile libere ce apar în urma interacţiei particulei incidente cu volumul sensibil al detectorului. Electronii şi golurile pot fi pierduţi prin recombinarea lor în interiorul cordonului de plasmă ce apare de-a lungul traiectoriei particulei sau prin captarea şi recombinarea lor ulterioară pe defec-

tele cristalului. De asemenea, datorită folosirii unui cîmp electric colector, cristalul folosit trebuie să aibă o rezistivitate mare, în caz contrar, curentul electric ce ia astfel naştere este suficient de intens pentru a produce un zgomot de fond ce poate acoperi complet semnalul dat de detector.

Actualmente, pentru realizarea acestor detectoare se folosesc aproape în exclusivitate siliciul şi germaniul, pe de o parte datorită posibilităţilor de a realiza zone întinse cu proprietăţi de semiconductor intrinsec, iar pe de altă parte datorită existenţei unei tehnologii capabile să producă monocristale de Si şi Ge, cu un înalt grad de puritate şi omogenitate.

Întrucît în stare pură aceste elemente au o conductibilitate electrică suficient de mare (300 ohmi. cm pentru Si şi 450 ohmi. cm pentru Ge) pentru ca zgomotul de fond datorat acestei conductibilităţi să facă imposibilă folosirea lor ca atare, s-au imaginat o serie de metode pentru creşterea rezistenţei lor interne. Dintre toate metodele, folosirea ca detector a unei joncţiuni polarizate invers prezintă cele mai multe avantaje. O joncţiune se poate realiza la contactul a două porţiuni dintr-un semiconductor, fiecare dopată în mod controlat cu impurităţi acceptoare şi respectiv donoare. În momentul realizării contactului, la egalarea potenţialelor electrochimice ale celor două jumătăţi de joncţiune, purtătorii majoritari — electronii pentru semiconductorul dopat cu atomi donori, şi golurile pentru semiconductorul dopat cu atomi acceptori — ca urmare a difuziei, se compensează reciproc în zona centrală ce rămîne astfel sărăcită în purtători majoritari. Aplicarea unei tensiuni electrice exterioare, inverse diferenţei de potenţial ce apare, va face ca zona sărăcită în purtători să-şi mărească dimensiunile. Acest strat sărăcit are o rezistenţă electrică foarte mare, micşorîndu-se astfel foarte mult zgomotul de fond datorat curentului electric, el reprezentînd astfel zona sensibilă a detectorului. O particulă incidentă ce pătrunde în această zonă dă naştere, în urma interacţiei cu atomii de Si sau Ge, la perechi electron-gol, ce sînt colectate de cîmpul electric aplicat joncţiunii (fig. 1).

Schematic, un detector cu semiconductor cu joncţiune de tip $n-p$ arată astfel:

Pe una din feţele unui monocristal de Si de tip p se depune un strat subţire dintr-o impuritate donoare (de ex. fosfor) realizîndu-se la suprafaţă un strat subţire semiconductor de tip n. Peste joncţiunea astfel realizată, dacă se aplică un potenţial invers, se obţine un strat golit de purtători de o grosime apreciabilă (600 μ) şi o rezistivitate de aproximativ 16 000 ohm. cm. Detectorul este astfel orientat încît regiunea n cea mai subţire, $\sim$ 10 μ, să se afle în direcţia de intrare a radiaţiei. Pe cele două feţe opuse ale detectorului se aplică doi electrozi ce asigură polarizarea şi totodată servesc la culegerea semnalului produs de acesta.

Pentru a îmbunătăţi performanţele acestor detectori şi în special pentru a diminua zgomotul de fond produs de curenţii de scurgere superficială, s-au realizat detectori cu *inel de gardă*. Din punct de vedere constructiv, ei sînt analogi cu detectorii cu joncţiune, cu deosebirea că, pe suprafaţa de tip n s-a tăiat un şanţ circular suficient de adînc pentru a pătrunde în stratul sărăcit, şanţ ce izolează electric marginile detectorului de zona sa centrală. În felul acesta semnalul este cules numai din zona centrală, zona periferică — inelul de gardă — fiind conectată la tensiunea de polarizare, curenţii superficiali sînt înlăturaţi, diminuîndu-se în mod sensibil zgomotul de fond (fig. 2).

Pentru a putea crește eficacitatea detectorilor prin mărirea volumului zonei sensibile au fost creați detectorii cu compensație (drift).

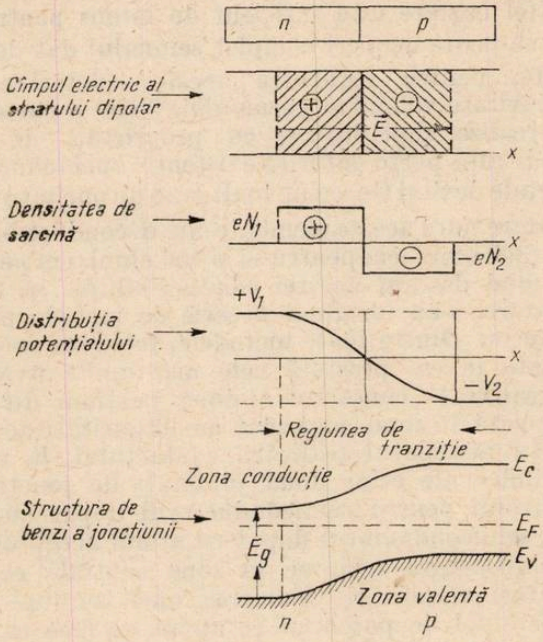


Fig. 1

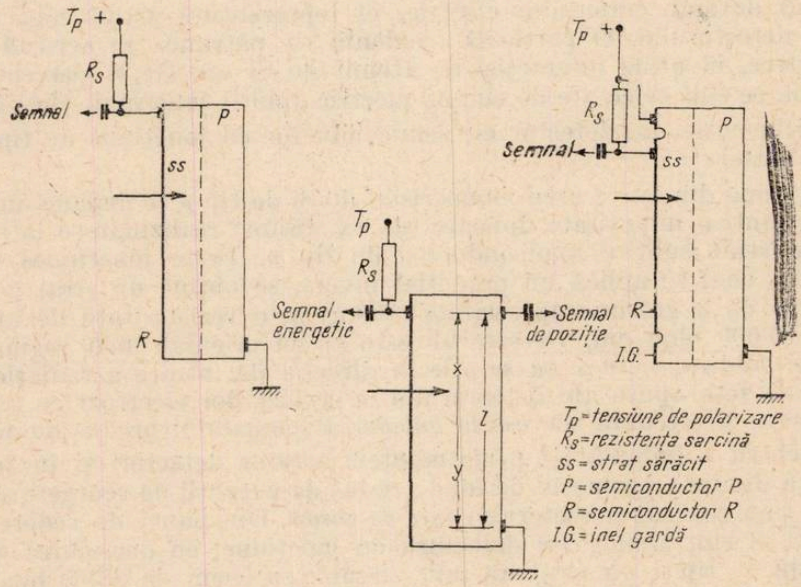


Fig. 2

Marea mobilitate a atomilor de Li în rețeaua cristalină a Si și Ge este folosită pentru a obține o zonă sensibilă cu un volum apreciabil. Punctul de plecare îl constituie un semiconductor de tip *p* din Ge sau Si. Atomul

de Li avînd o mare mobilitate şi dimensiuni reduse poate pătrunde sensibil pe o faţă a monocristalului creînd o joncţiune de tip $n-p$. Apoi, sub influenţa unui cîmp electric exterior, atomii difuzează în profunzimea cristalului compensînd impurităţile acceptoare din această regiune. Se realizează astfel un strat compensat, cu proprietăţi asemănătoare de semiconductor intrinsec pe o adîncime mult mai mare decît în cazul detectorilor cu joncţiune.

Alegînd în mod convenabil suprafaţa pe care se depune Li se pot realiza detectori plani la care Li este difuzat numai pe una din laturile cristalului sau detectori axiali cu Li difuzat pe întreaga suprafaţă, către centru obţinîndu-se o zonă sensibilă cu volum foarte mare (100 cm^3). Acest din urmă tip de detector realizat din Ge se foloseşte în spectroscopia razelor γ, eficacitatea lui fiind foarte mare (fig. 3).

Un alt avantaj al detectorilor cu compensaţie, constă în folosirea unei tensiuni scăzute pentru a realiza stratul sărăcit, diminuîndu-se astfel pericolul străpungerii detectorilor şi apariţiei curenţilor de scurgere superficială.

Mobilitatea mare a atomilor de Li are ca rezultat tendinţa lor de a părăsi reţeaua cristalină. Pentru a preîntîmpina acest lucru, detectorii sînt păstraţi în permanenţă la temperatura azotului lichid ceea ce de multe ori nu este comod.

Printre tipurile de detectori realizate în ultimul timp se numără cei de poziţie şi cei de tipul dE/dx. Detectorii de poziţie, permit determinarea concomitentă a energiei şi poziţiei particulei ce cade pe detector. Un detector sensibil la poziţie are doi electrozi de colectare situaţi la cele două extremităţi ale detectorului. Semnalul provenit de la o particulă de energie E care pătrunde în detector într-un plan situat la distanţa x de electrodul conectat la masă, va avea o amplitudine proporţională cu $E\frac{x}{l}$; astfel că amplitudinea impulsului de poziţie este cu atît mai mare cu cît ionizările produse de particula incidentă sînt mai apropiate de detectorul de poziţie. Se obţin astfel două semnale, unul proporţional cu energia şi celălalt proporţional cu poziţia particulei, ceea ce face ca aceşti detectori să fie foarte utilizaţi în ridicarea distribuţiilor unghiulare pe o mare gamă de unghiuri, sau, ca înlocuitori ai plăcilor fotografice în spectroscopia de masă. Adăugînd încă un contact se pot analiza poziţiile particulelor incidente în spaţiul după două dimensiuni (fig. 4).

În cazul detectorilor de tip dE/dx, semnalul obţinut este proporţional cu cantitatea de energie pe care o pierde particula la trecerea ei prin detector. În acest caz realizarea unui strat sensibil cît mai subţire şi totuşi suficient de gros pentru a limita zgomotul electric, sînt dificultăţile tehnice cele mai importante. Detectorii de acest tip, sînt foarte folosiţi ca sisteme de identificare a particulelor încărcate, cu energii mari şi mijlocii. Cuplîndu-i apoi cu un detector integral, informaţiile ce se pot obţine cu privire la natura şi starea energetică a particulei se îmbogăţesc foarte mult.

Următorul tabel ilustrează comparativ avantajele şi dezavantajele noilor tipuri de detectori.

Avantaje

a. Rezoluţie energetică excelentă.
b. Liniaritatea răspunsului pe un domeniu energetic larg.
c. Pulsul produs de detector are un front abrupt.
d. Nu necesită corecţii de fereastră.
e. Au un volum sensibil de grosime variabilă.
f. Au dimensiuni mici şi sînt uşor de manevrat.
g. Nu sînt sensibili la prezenţa cîmpului magnetic.
h. Pot fi produşi uşor şi se pot realiza structuri speciale (exemple: mozaic sensibil la poziţie, inel de gardă).

Dezavantaje

a. Imposibilitatea de a stopa particule cu parcurs lung.
b. Timpi de funcţionare limitaţi datorită degradării produsă de radiaţii.
c. Semnale foarte slabe, ceea ce impune condiţii foarte severe în privinţa electronicii.
d. Rezoluţie temporară scăzută.
e. Necesitatea folosirii temperaturilor scăzute.

PARTICULE	ENERGIE	REZOLUŢIE %
fragmente de fisiune	50—150MeV	0,8%
ioni grei	1—10 MeV	1%
particule α	42 MeV	0,19%
particule α	5— 6 MeV	0,23%
protoni	11 MeV	0,3%
protoni	2 MeV	0,8%
electroni	50kV—1,2MeV	0,38%
raze γ	1— 3 MeV	0,5%
raze γ	5 MeV	0,16%
neutroni	0,5—1,5 MeV	10%

Datorită acestor avantaje şi în special înaltei rezoluţii energetice şi dimensiunilor relativ reduse, detectorii cu semiconductori sînt utilizaţi în cele mai multe domenii ale spectroscopiei nucleare. În spectroscopia β ei ajung să concureze spectrometrele β-magnetice, faţă de care prezintă avantajul unei mai mari luminozităţi, astfel încît cuplaţi cu un analizor multicanal pot ridica spectrul unei surse într-un timp mult mai scurt decît spectrometrele magnetice, ceea ce îi face de neînlocuit în studiul nucleelor cu timp de viaţă scurt. Sînt folosiţi cu mult succes în spectroscopia γ, avînd performanţe net superioare cristalelor cu scintilaţie. Sînt utilizaţi la realizarea sistemelor multidetector pentru studiul corelaţiilor unghiulare $\gamma-\gamma$, $\gamma-\beta$, $e^{-}-e^{-}$, în studiul fragmentelor de fisiune, în determinarea timpilor de viaţă şi schemelor de dezintegrare a nucleelor radioactive.

În continuare vom prezenta pe scurt dispozitivul realizat în cadrul IFA, pentru studiul corelaţiilor unghiulare gama — electroni de conversie internă. Întrucît observarea lor era foarte dificilă dacă s-ar fi folosit un spectrometru magnetic, am ales alternativa utilizării unui

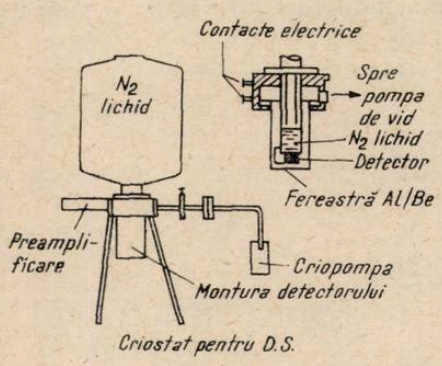


Fig. 3

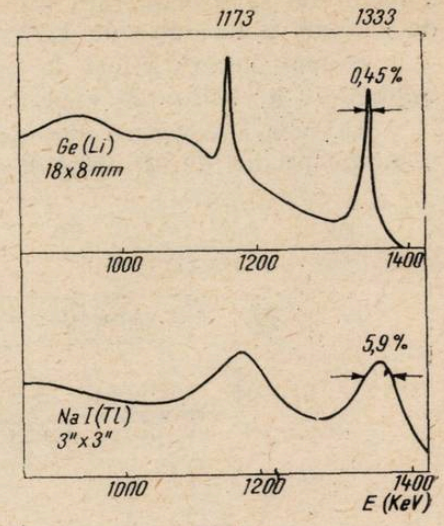
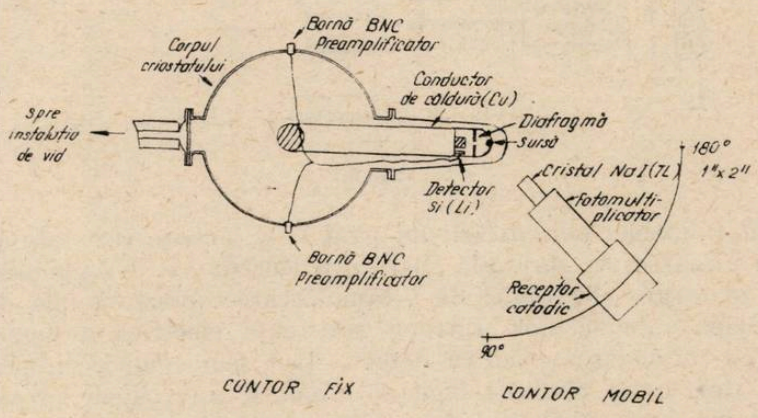


Fig 4



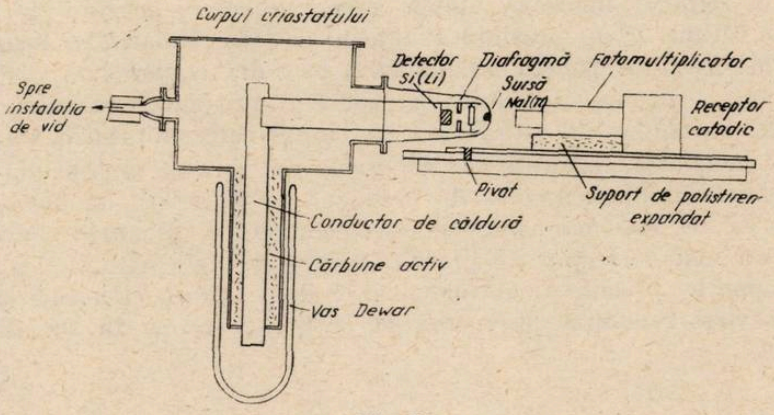


Fig. 5

detector cu semiconductori, din Si, de tip n-i-p, cu un volum sensibil de 100mm³ şi rezoluţie de 1,3% (fig. 6).

Scopul lucrării a fost de a explora utilizarea detectorilor cu semiconductori în realizarea experienţelor de corelaţii unghiulare.

În încheiere, cîteva cuvinte despre electronica folosită. Deoarece semnalul produs de un detector cu semiconductori este slab, se pune în

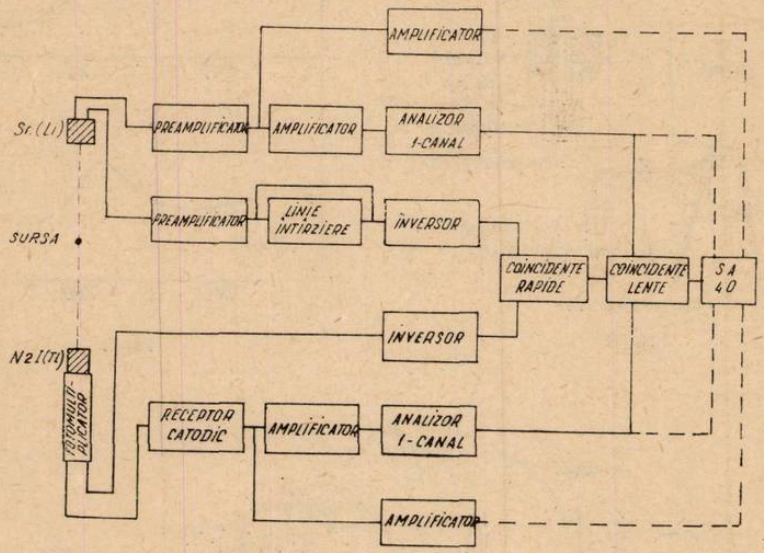


Fig. 6

mod acut problema amplificării lui pînă la o valoare care să-i permită să atace următoarele etaje ale aparaturii electronice. La semnale puţin intense, aparatura electronică de preamplificare reprezintă una din sursele principale de zgomot. Întrucît rezistenţa electrică a detectorului variază cu temperatura, pentru detectorii cu semiconductori, preamplificatorii sînt astfel realizaţi încît să producă un semnal proporţional cu cantitatea totală de sarcini electrice ce apar în detectori în urma interacţiei cu radiaţia nucleară. Aceşti preamplificatori sensibili la sarcină creaţi în ultima vreme prezintă avantajul păstrării liniarităţii semnalului produs de detector pentru un domeniu larg de temperatură. De multe ori pentru a măsura zgomotul de fond al preamplificatorului, acesta împreună cu detectorul este folosit la temperatura azotului lichid.

În concluzie, datorită marilor avantaje pe care le prezintă detectorii cu semiconductori, este de prevăzut că acest tip de detectori va juca un rol tot mai mare în spectroscopia nucleară. Realizarea unei electronici cît mai perfecţionate precum şi creşterea eficacităţii şi a rezoluţiei temporale, precum şi obţinerea unor detectori cu structuri speciale, vor desăvîrşi revoluţia provocată de aceşti detectori în spectroscopia nucleară.

APARAT PENTRU LUCRĂRI DE LABORATOR LA MECANICĂ

Şef de lucrări ing. *N. MOŞU*, Institutul Politehnic Braşov

În acest articol, este prezentat un aparat a cărui execuţie este foarte simplă, dar care permite efectuarea mai multor experienţe utile formării unor raţionamente şi intuiţii riguroase. Schema constructivă a aparatului este prezentată în figura 1 şi constă dintr-o placă (1) fixată pe picioare reglabile (2), care poate fi aşezată orizontal, sau înclinat cu un unghi α.

Măsurarea unghiului α se face cu ajutorul unui fir cu plumb fixat în centrul unui cadran gradat (3), solidar cu placa. În mijlocul feţei superioare a acestei plăci, este trasat un fascicul de drepte concurente. Pentru fiecare dreaptă este scris unghiul β pe care îl face cu axa longitudinală a plăcii. Această axă este materializată printr-o tăietură foarte îngustă prin care poate să treacă un fir. Aproape de capetele plăcii, perpendicular pe axa acesteia, sînt fixaţi doi pereţi opritori A şi B (4). Pentru ca aparatul să nu fie greu, placa de bază şi pereţii se fac din lemn de esenţă tare, bine lustruit. Unul din pereţi are pe mijlocul său o tăietură verticală prin care poate trece un fir. Tăietura aceasta şi cea din placă sînt deci conţinute în planul de simetrie vertical al aparatului. De peretele B sînt fixaţi doi scripeţi mici (5) şi (6) montaţi pe rulmenţi, astfel încît şanţul lor să se găsească în planul vertical menţionat.

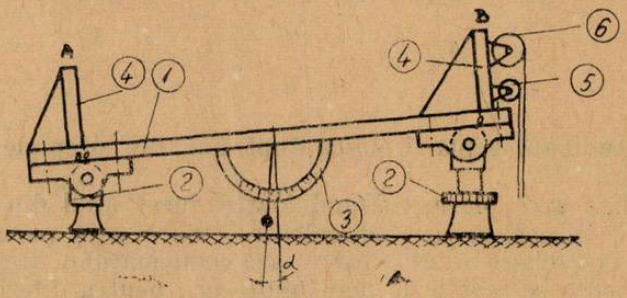


Fig. 1

În continuare se prezintă partea teoretică a lucrărilor practice ce se pot efectua cu ajutorul aparatului, sub forma unor probleme.

1. Un cilindru omogen de rază R şi greutatea Q este aşezat pe un plan înclinat cu unghiul α faţă de orizontală, în aşa fel încît axa sa face cu linia de cea mai mare pantă planului înclinat unghiul β. Fiind satisfăcută condiţia de autofrînare a cilindrului pe planul înclinat, adică $\operatorname{tg}\alpha < \mu$, unde μ este coeficientul de frecare la alunecare dintre cilindru şi plan, să se determine unghiul β, pentru care cilindrul se va rostogoli.

În figura (2 a) sînt reprezentate componentele forţelor Q şi $T = \mu N$ după axa cilindrului, şi perpendicular pe aceasta, iar în figura 2b componentele forţelor care apar, într-o secţiune normală pe axa cilindrului, trecînd prin centrul acestuia.

Condiţia de echilibru la limită, avînd în vedere mişcarea de rostogolire (deoarece $\operatorname{tg}\alpha < \mu$) va fi :

$$\sum_{i=1}^{n} M_{i(c)} = 0\,;\; R \cdot Q \sin \alpha \cdot \sin \beta - s \cdot N = 0 \qquad (1)$$

Evident $N = Q\cos\alpha$, şi deci din relaţia (1) rezultă :

$$\sin\beta = \frac{s}{R}\operatorname{ctg}\alpha \qquad (2)$$

Relaţia (2) permite determinarea coeficientului de frecare la rostogolire al cilindrului (s), prin măsurarea unghiurilor α şi β.

$$s = R \cdot \operatorname{tg}\alpha \cdot \sin\beta \qquad (2.a)$$

La efectuarea lucrării, placa (1) se aşează în poziţie orizontală, iar cilindrul pe mijlocul acesteia, înclinat cu un anumit unghi β faţă

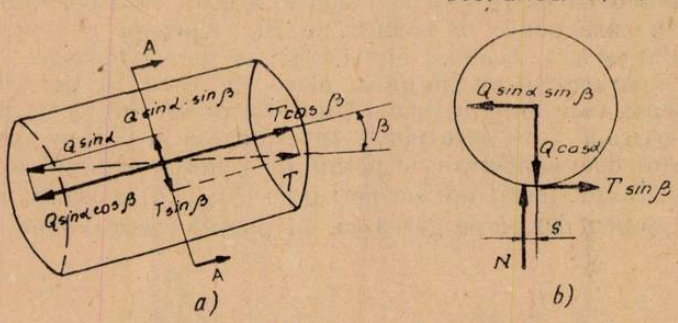


Fig. 2

de axa longitudinală a plăcii, adică după una din dreptele fasciculului trasat pe placă.

Se înclină apoi placa, ridicînd foarte încet unul din capete pînă cînd cilindrul începe să se rostogolească. Se citeşte pe cadranul (3) unghiul α şi cu relaţia (2.a) se calculează coeficientul de frecare la rostogolire. Experienţa se repetă de mai multe ori, pentru diferite valori ale unghiului β. Rezultatele trebuie să coincidă, sau în orice caz să fie foarte apropiate.

Coeficientul de frecare la alunecare μ, al cilindrului cu planul, poate fi de asemenea determinat cu uşurinţă. Pentru aceasta se aşează cilindrul longitudinal ($\beta = 0$) pe placă şi se măreşte încet unghiul α, pînă ce acesta începe să alunece.

Din condiţia de echilibru la limită (vezi fig. 3) rezultă :

$$Q\sin\alpha = T = \mu N = \mu Q\cos\alpha \Rightarrow \mu = \operatorname{tg}\alpha$$

În mod asemănător se poate determina şi coeficientul de frecare la alunecare pentru alte corpuri.

2. Un cilindru omogen de rază R şi greutate Q, este lăsat liber, din repaus, pe un plan înclinat cu unghiul α faţă de orizontală. Axa cilindrului este perpendiculară pe linia de cea mai mare pantă a planului înclinat. Neglijînd toate pierderile şi presupunînd că cilindrul se mişcă numai prin rostogolire, să se afle acceleraţia centrului cilindrului.

Studiul mişcării se va face aplicînd principiul lui d'Alembert. Pentru aceasta în fig. 4 sînt arătate forţele de legătură, greutatea cilindrului şi torsorul forţelor de inerţie.

Condițiile de echilibru dinamic pentru aceste forțe sînt :

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{i=1}^{n} X_i = 0\,;\; Q\sin\alpha - T - \frac{Q}{g}a_c = 0 \\ &\sum_{i=1}^{n} Y_i = 0\,;\; N - Q\cos\alpha = 0 \\ &\sum_{i=1}^{n} M_{i(c)} = 0\,;\; R\cdot I - J_{\Delta c}\cdot\varepsilon = 0 \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

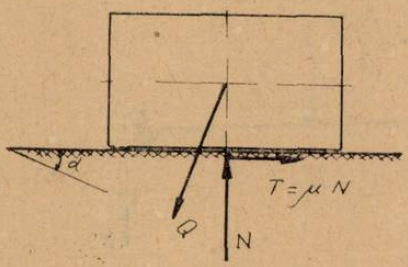


Fig. 3

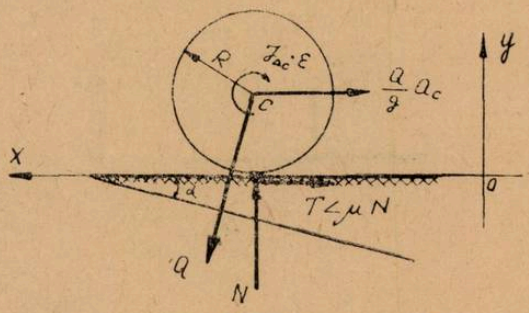


Fig. 4

Rezolvînd sistemul (3) și ținînd seama de relația cinematică $a_c = R\cdot\varepsilon$, rezultă :

$$a_c = \frac{Q\sin\alpha}{\frac{J_{\Delta c}}{R^2}+\frac{Q}{g}} = \frac{Q\sin\alpha}{\frac{i_c^2}{R^2}\cdot\frac{Q}{g}+\frac{Q}{g}} = \frac{g\sin\alpha}{1+\frac{i_c^2}{R^2}} = \frac{g\sin\alpha}{1+k^2} \qquad (4)$$

În relația (4) s-a notat cu $i_c = k\,R$, raza de inerție a cilindrului în raport cu axa acestuia, R fiind desigur raza cilindrului, k o constantă, iar g accelerația gravitațională.

Din relația (4) rezultă că în condițiile admise, accelerația centrului cilindrului nu depinde de raza și greutatea acestuia, ci numai de momentul de inerție al cilindrului în raport cu axa lui de simetrie.

Deci accelerația centrului oricărui cilindru omogen, este dată de relația :

$$a_c = \frac{2}{3}\,g\sin\alpha \qquad (5)$$

iar accelerația centrului oricărei țevi care are grosimea peretelui neglijabilă în raport cu raza, are expresia :

$$a_c = \frac{1}{2}\,g\sin\alpha \qquad (6)$$

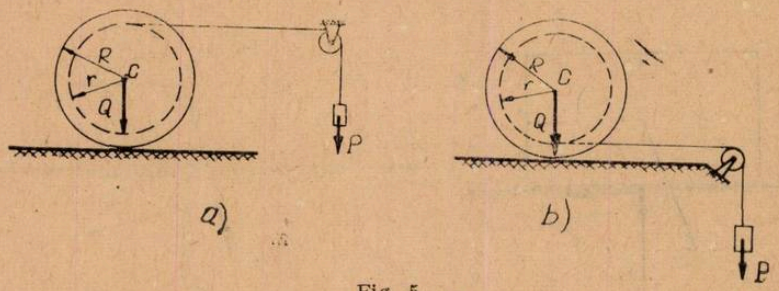
Cronometrînd timpul în care centrul cilindrului și al țevii parcurg o anumită distanță l și ținînd seama că mișcarea este uniform accelerată fără viteză inițială, rezultă accelerațiile centrelor lor determinate experimental :

$$a_c = \frac{2\,l}{t^2} \qquad (7)$$

Aceste accelerații se compară cu valorile rezultate din relațiile (5), (6) și se stabilește eroarea.

Pentru o cît mai bună realizare a condițiilor admise, cilindrul s-a confecționat din lemn de esență tare, iar țeava din oțel, ambele avînd aceleași dimensiuni. Experiența se poate face calitativ, lăsînd simultan țeava și cilindrul libere la capătul de sus al plăcii, și constatînd că cilindrul coboară mai repede.

Pentru determinarea cantitativă, se măsoară pe rînd timpul în care corpurile ajung de la peretele B, la peretele A. Distanța dintre cei



Fig, 5

doi pereți este o constantă de construcție L, care este scrisă pe marginea plăcii în dreptul pereților (4). Spațiul străbătut de centrul cilindrului care intră în relația (7) rezultă cu ușurință $l = L - 2R$.

3. Un cilindru omogen de rază R și greutate Q are la mijlocul lungimii sale un șanț circular de rază r, perpendicular pe axa sa și foarte îngust. Cilindrul este așezat pe un plan orizontal, iar în șanț este înfășurat un fir cu masa neglijabilă care este trecut apoi peste un scripete mic a cărui masă se poate neglija, și care poartă la celălalt capăt o greutate P. Scripetele se montează în așa fel, ca firul să fie paralel cu planul. Neglijînd toate pierderile și presupunînd că cilindrul se mișcă numai prin rostogolire (situație reală), să se afle accelerația centrului cilindrului. Sistemul este lăsat liber din repaus. În fig. 5.a și 5.b sînt arătate cele două montaje posibile ale problemei enunțate.

Pentru rezolvarea problemei se are în vedere montajul din figura 5.b, care deși nu diferă prin nimic esențial de celălalt este evident mai interesant.

În figura 6 sînt reprezentate forțele care acționează asupra cilindrului și greutății, cînd acestea sînt izolate (eliberate de legături). Aplicînd teorema torsorului rezultă :

$$\left.\begin{aligned} \frac{Q}{g} a_c &= S - T \\ J_{\Delta c} \cdot \varepsilon &= R \cdot T - r s \end{aligned}\right\} \text{ pentru cilindru ; } \left.\frac{P}{g} a = P - S\right\} \text{ pentru greutatea } (P) \qquad (8)$$

Ținînd seama de relațiile cinematice :

$$a = (R - r)\,\varepsilon = \frac{R - r}{R} a_c$$

BIBLIOTECA SIBIU

rezultă din rezolvarea sistemului (8):

$$a_c = \frac{2P(R-r)Rg}{3QR^2 + 2P(R-r)^2} \tag{9}$$

Deoarece, centrul cilindrului are o mişcare uniform-accelerată, acceleraţia centrului său poate fi determinată experimental tot cu relaţia

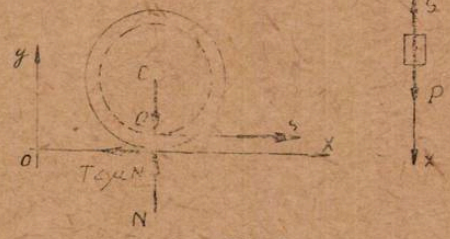


Fig. 6

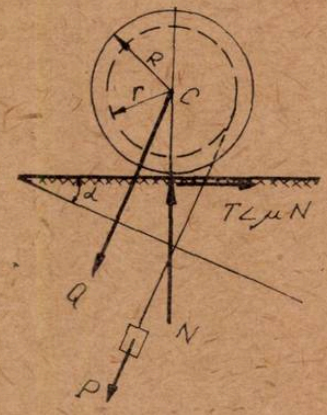


Fig. 7

(7), măsurînd ca şi acolo timpul în care cilindrul parcurge distanţa de la un perete la altul, adică centrul său străbate distanţa $l = L - 2R$.

În acest fel se verifică relaţia (9), adică de fapt teorema torsorului. Dar, pentru acest montaj chiar numai verificarea practică a faptului că centrul cilindrului se deplasează către dreapta este foarte utilă.

Un alt montaj interesant (şi deci o altă problemă) se poate realiza trecînd firul ce poartă greutatea P prin tăietura practicată pe mijlocul plăcii de bază, renunţînd la scripete aşa cum se arată în figura 7.

Evident pentru valoarea unghiulară α dată de relaţia: $\sin \alpha = \frac{r \cdot P}{R(P+Q)}$, sistemul rămîne în echilibru, pentru valori mai mici se deplasează spre dreapta, iar pentru valori mai mari spre stînga. Acceleraţia centrului se poate determina aplicînd una din teoremele dinamicii, iar verificarea experimentală se face tot cu relaţia (7) în acelaş mod ca la problemele (2) şi (3).

P.I. — c. 5560

43 495

Lei 3

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista
DE
FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VII

9

SEPTEMBRIE 1970

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI–46 TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag

Maria Hlevca și *Ioana Jitaru*, București.

1. Compuși metalici cu ciclopentadiena 321

Maria Păunel și *I. Badea*, București.

2. Câteva considerații privitoare la structura proteinelor 329

N. Rezlescu, Iași.

3. Rezistivitatea aliajelor diluate (II). 334

George Ionescu, București.

4. Reprezentări cantitative ale cineticii reacțiilor chimice sub radiații 344

Conf. Dr. *D. Milcoveanu*, Petroșani.

5. Interpretarea probabilistică a mărimilor lucru mecanic și cantitate de căldură . 349

Prof. *Eugen Novicicov*, București.

6. Elemente de tehnologie a programării. (III) 354

Prof. *Iunian Chelu*, Giurgiu.

7. Timpul fizic este un model de timp. 359

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ.; **Teodor Bohățiel**, asist. univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor șef.

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

volumul VII, nr. 9 septembrie 1970

COMPUŞI METALICI CU CICLOPENTADIENA

MARIA HLEVCA şi *IOANA JITARU*

În ultimii 20 de ani, compuşii metalici ai ciclopentadienei ocupă un loc însemnat în chimia organometalică.

Datorită stabilităţii sale aromatice mari, ionul $C_5H_5^-$ formează compuşi cu aproape toate elementele din sistemul periodic (spre deosebire de alte grupări organice : metil, etil sau fenil).

Primul derivat metalic al ciclopentadinei (C_5H_5K) a fost obţinut de Thiele în 1901 prin tratarea potasiului dispersat în benzen cu ciclopentadienă, la temperatura camerei.

Numai după 50 de ani s-a reuşit sinteza unui compus ciclopentadienilic al unui metal tranziţional, biciclopentadienilferul.

Sinteza $(C_5H_5)_2$ Fe a fost anunţată aproape simultan de către două grupuri diferite de cercetători. Kealy şi Pauson izolează $(C_5H_5)_2$ Fe din reacţia :

$$2\ C_5H_5MgBr + FeCl_2 \xrightarrow{\text{dietileter}} (C_5H_5)_2\ Fe + 2\ MgBrCl,$$

iar Miller, Tebboth şi Tremaine obţin acelaşi compus prin trecerea vaporilor de ciclopentadienă peste Fe redus la 300° C :

$$C_5H_6 + Fe \xrightarrow{300°C} (C_5H_5)_2Fe$$

Puţin timp după aceasta, Woodward, Rosenblum şi Wihting demonstrează chimic caracterul aromatic al $(C_5H_5)_2$ Fe şi propun ca acest compus să se numească şi *ferocen*.

După 1952, lucrările de specialitate anunţă sinteza altor compuşi ciclopentadienilici cu diferite metale tranziţionale, compuşi ce prezintă reacţii de substituţie caracteristic aromatice (*metalocene*). Compuşii ciclopentadienei cu metalele tranziţionale fac parte din clasa mare a complecşilor π, adică a compuşilor în care o moleculă organică nesaturată (cu lanţ deschis sau ciclică) este legată de atomul metalic prin interacţiunea orbitalilor atomici *d* ai metalului cu orbitalii π generali ai moleculei nesaturate.

Numărul mare de compuşi metalici ai ciclopentadienei, cunoscuţi în prezent, a impus clasificarea lor. Cea mai judicioasă clasificare foloseşte drept criteriu natura legăturii chimice în acest gen de compuşi.

Clasificarea compușilor metalici cu ciclopentadiena

Natura legăturii	Denumirea compusului	Metalele care formează compușii. Tipuri de compuși	Exemple
covalentă π	π – ciclopentadienili: di-π-ciclopentadienili	Tranziționale $[(\pi C_5H_5)_2M^{n+})]X_{n-2}$ (n = 2, 3, 4, 5): – compuși neutri $[(C_5H_5)_2M]$; – cationi $[(C_5H_5)_2M]^+$, $[(C_5H_5)_2M]^{2+}$, $[(C_5H_5)_2M]^{3+}$	cp^*_2 Ti, cp_2V, cp_2Cn, cp_2Co, cp_2Ni, cp_2Fe, cp_2Ru. $[cp_2Ti]^+$, $[cp_2Rh]^+$, $(cp_2Ti)^{2+}$ $[cp_2Zr]^{2+}$, $[cp_2W]^{3+}$, $[cp_2Mo]^{3+}$, $[cp_2Nb]^{3+}$, $[cp_2Ta]^{3+}$
	mono-π-ciclopentadienili	Tranziționale: – carbonili, – nitrozili, – halogenuri, – halogenocarbonili, – hidruri, – alchili	$cpMn(CO)_3$, $cpNi(NO)$. $cpTiCl_3$ $cpVOCl_2$ $cpFe(CO)_2Cl$, $cpCr(NO)_2Cl$. $cpMo(CO)_3H$, $cpCr(CO)_3(CH_3)$.
covalentă σ	σ-ciclopentadienili	Tranziționale și netranziționale	$(\sigma cp)_2Hg$, $(\sigma cp)_3Bi$, $\sigma cpSiCl$
covalentă σ și π	micști σ și π ciclopentadienili	Tranziționale	$(\sigma cp)Cr(NO)_2(\pi cp)$ $(\sigma cp)Mn_2(NO)_3(\pi cp)_2$
ionică	ciclopentadienide	– alcaline $M^+(C_5H_5)^-_2$; – alcalino pământoase $M^{2+}(C_5H_5)^-_2$; – Ln^{3+}, Ac^{3+} $M^{3+}(C_5H_5)^-_3$	din această grupă face parte $Tl(C_5H_5)$ și $Mn(C_5H_5)_2$

Structura moleculară. Studiile structurale (analiza cu raze X, difracția electronică, spectrele IR și Raman) au stabilit că moleculele metalocenelor au o structură de simetrie înaltă — structură „sandwich". Astfel, molecula de ferocen are structură de antiprismă pentagonală, în care atomul de fer este așezat central între cele două inele ciclopentadienice, paralele, la egală distanță de toți atomii de carbon. (fig. 1). În

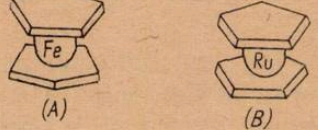


Fig. 1. Structura moleculară a ferocenei (A) și rutenocenei (B).

substanța cristalină ciclurile ocupă poziții fixe; cînd însă substanța se găsește sub formă de vapori sau în soluție, există posibilitatea rotirii libere a ciclurilor în jurul axei comune, care trece prin atomul metalic central.

---

cp* reprezintă radicalul ciclopendadienil

O structură asemănătoare prezintă toți compușii di-π-ciclopentadienili.

Mono-π-ciclopentadienilii, de tipul carbonililor, nitrozililor, halogeno-nitrozililor și alchililor simpli au structuri înalt simetrice (de o parte a atomului metalic se găsește ciclul π C_5H_5, iar de cealaltă parte, grupele carbonil, nitrozil sau alchil). (fig. 2).

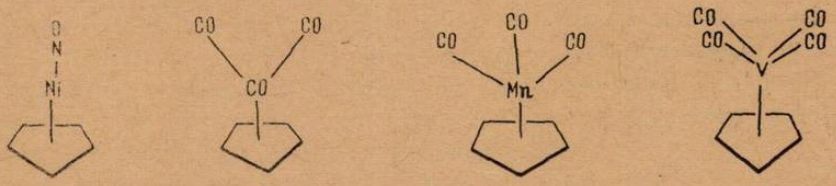


Fig. 2. Structurile moleculare ale cîtorva compuși mono-π-ciclopentadienili.

Pe baza aceloraşi determinări de structură s-au imaginat şi structurile cîtorva compuşi mono-π-ciclopentadienili binucleari. (fig 3)

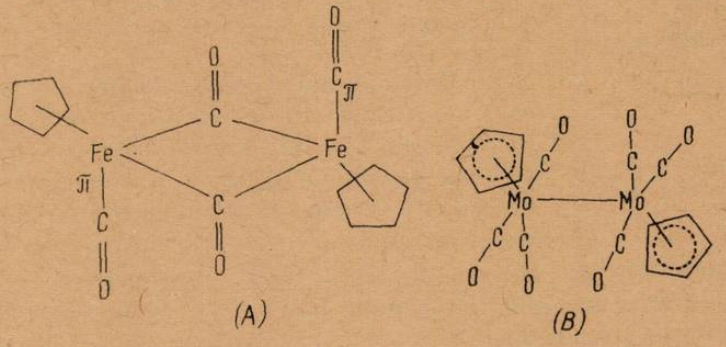


Fig. 3. Structurile moleculare ale $[(\pi C_5H_5)\ Fe\ (CO)_2]_2$ (A) şi $[(\pi C_5H_5)\ Mo\ (CO)_3]_2$ (B) (reproduse după Piper, Wilson şi Shoemaker).

Ciclopentadienidele au şi ele o structură simetrică aşa cum se observă în figura 4.

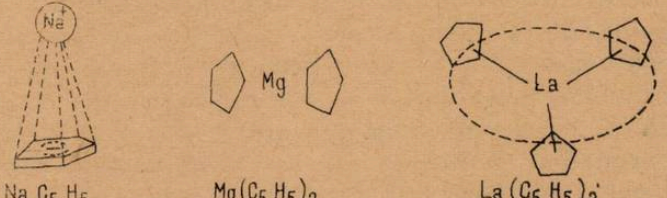


Fig. 4. Structurile moleculare ale ciclopentadienidelor (reproduse după Rausch, Reynolds şi Wilkinson).

Natura legăturii chimice. Literatura de specialitate semnalează numeroase încercări de lămurire a naturii legăturii chimice în compuşii π *ciclopentadienili.*

O teorie fundamentată a legăturii chimice trebuie să explice proprietățile comune, esențiale ale acestui tip de compuși și anume:

— stabilitatea lor deosebită și structura „sandwich";

— caracterul lor aromatic (demonstrat de reactivitatea chimică și de asemănarea spectrelor lor vibraționale cu acela al benzenului);

— posibilitatea de rotire liberă a ciclurilor C_5H_5 în jurul axei metal-ciclu.

De asemenea, o astfel de teorie trebuie să explice cît mai exact proprietățile magnetice ale ciclopentadienililor.

Fischer și Fritz consideră că legătura în ferocen s-ar datora unui transfer a celor șase perechi de electroni de la cei doi radicali C_5H_5 în orbitalii neocupați ($3d\gamma$, $4s$, $4p$) ai ionului Fe^{2+}, metalul atingînd în felul acesta configurația stabilă a gazului inert Kr (fig. 5) Explicînd astfel stabilitatea compușilor de tipul ferocenei, ipoteza Ficher-Fritz nu poate lămuri alte proprietăți caracteristice ale acestor compuși (caracterul aromatic, comportarea lor magnetică). S-a observat de asemenea că în mulți compuși π-ciclopentadienili, foarte stabili, metalul nu atinge configurație de gaz inert.

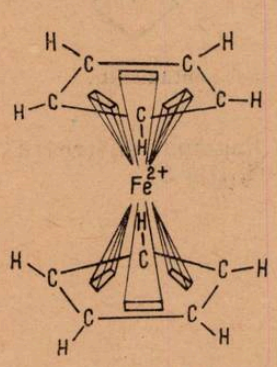


Fig. 5. Legătura în ferocen conform ipotezei Ficher-Fritz

Mult mai aproape de adevăr sînt acele teorii care încearcă să explice natura legăturii în π-ciclopentadienili folosind *metoda legăturii de valență*. Pauling consideră că în ferocen există 18 electroni de valență și reprezintă modurile în care acești electroni se pot distribui printre cele 10 poziții ale legăturii C-C și 10 ale legăturii Fe-C, folosindu-se numai de orbitalii stabili ai atomilor ferocenului (un orbital de la fiecare atom de C și nouă de la atomul de Fe.)

Pauling stabilește în acest fel pentru ferocen 560 de structuri de rezonanță. Considerînd că, fiecare din aceste structuri are aceeași energie și deci contribuie în mod egal la starea normală a moleculei, Pauling calculează lungimea diferitelor legături din ferocen; aceste rezultate concordă cu cele obținute pe cale experimentală, prin difracție electronică.

Cu toate că teoria legăturii de rezonanță așa cum este ea aplicată la metalocene de către Pauling, concordă cu multe rezultate experimentale se preferă astăzi ca legătura în aceste molecule să fie tratată prin metoda generală a orbitalilor moleculari, care este conceptual mai exactă și constituie o bază de calcul. Menționăm în acest sens interpretările bazate pe metoda orbitalilor moleculari ale lui Jaffé, Moffit, Dunitz, Orgel, Yamasaki, Liehr, Balhausen, Schustorovich, Dyatkina și alții.

Pentru înțelegerea acestor interpretări (unele din ele foarte matematizate) se face apel la noțiunile de teorie a grupurilor ca și la aparatul de calcul mecanic cuantic (lucrările lui Schustorovich și Dyatkina). Ne vom limita aici doar la a arăta că, în toate teoriile bazate pe metoda orbitalilor moleculari se consideră că legătura între metal și sistemul ciclic este rezultatul interacției între orbitalii moleculari generali de

simetrie π ai sistemului ciclopentadienilic şi orbitalii metalici d_{xz} sau d_{yz} de aceeaşi simetrie. (fig. 6)

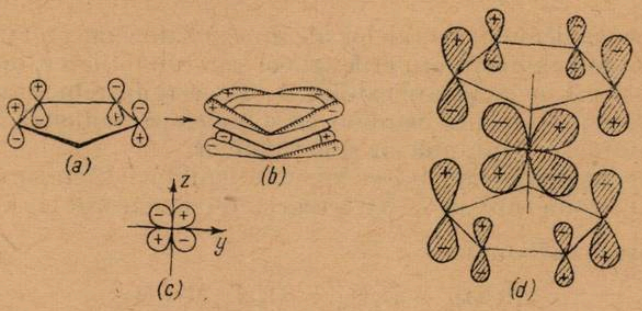


Fig. 6. Formarea unui orbital molecular de legătură π al ferocenului; (a) orbitalii π ai C_5H_5; (b) orbitalul molecular π al sistemului ciclopentadienil; (c) orbitalul d_{yz} al atomului de Fe; (d) un component al orbitalului molecular de legătură π al ferocenului.

O astfel de interacţie de legătură lasă neafectată distribuţia electronilor în molecula metalocenei şi poate explica proprietăţile aromatice ale compuşilor de acest tip ca şi rotirea liberă a ciclurilor C_5H_5 în jurul axei metal-ciclu.

De asemenea teoriile moderne referitoare la natura legăturii în di-π-ciclopentadienili consideră că la coeziunea moleculei, alături de legătura principală de tip π, pot contribui şi alte două tipuri de legături secundare şi anume: 1) o legătură σ coordinativă ce se poate forma prin cedarea electronilor de pe orbitalii ocupaţi ai ciclurilor, orbitalului metalic care are aceeaşi simetrie; 2) legături de tip δ realizate prin cedarea electronilor de la orbitalii d_{xy} şi $d_{x^2-y^2}$ ocupaţi, ai atomului metalic, la orbitalii vacanţi, de aceeaşi simetrie ai radicalilor C_5H_5.

Se consideră că legătura în *mono-π-ciclopentadienili* ar avea aceleaşi trăsături esenţiale ca şi în compuşii di-π-ciclopentadienili. Desigur însă că, simetria mult mai joasă, complexitatea mai mare a moleculelor de acest gen şi diversitatea mai mare a orbitalilor (considerînd orbitalii NO, CO, etc.) face ca rezolvarea problemei legăturii să fie mult mai dificilă. De aceea, chiar şi lucrările foarte recente, nu reuşesc să trateze legătura din compuşii mono-π-ciclopentadienili cu acelaşi grad de rigurozitate cu care este tratată în compuşii di-π-ciclopentadienili.

În ciclopentadienide legătura se datoreşte atracţiei electrostatice între cationul metalic şi anionii $C_5H_5^-$.

Spre deosebire de compuşii π-ciclopentadienili, legătura în compuşii σ-ciclopentadienili se realizează prin intermediul unei legături σ localizate, cu un singur atom de carbon al grupării C_5H_5.

Metode de sinteză. În funcţie de materia primă folosită, metodele de sinteză ale compuşilor ciclopentadienilici se grupează în:

1) metode care pornesc de la ciclopentadienă şi

2) metode care pornesc de la ciclopentadienide.

Ciclopentadienidele metalelor alcaline şi ale lantanidelor bivalente se obţin în urma reacţiei directe între ciclopentadienă şi metal, în solvenţi organici adecvaţi: benzen, amoniac lichid, xilen, tetra-hidrofuran, etilenglicol sau dimetileter.

Metoda care folosește reacția de tipul :

$$NaC_5H_5 + MX \xrightarrow{THF} MC_5H_5 + NaX,$$

dintre ciclopentadienidele metalelor alcaline și halogenuri metalice anhidre în solvenți ca, tetrahidrofuran, etilenglicol sau dimetileter, este cea mai convenabilă și are o largă aplicabilitate. Ea este întrebuințată cu succes în obținerea π și σ-ciclopentadienililor ca și a ciclopentadienidelor metalelor alcalino-pămîntoase, lantanidelor și actinidelor.

Pentru obținerea mono-π-ciclopentadienililor, literatura de specialitate indică metode care au la bază reacții de următorul tip :

a) pentru carbonili :

$$M(CO)_x + C_5H_6 \rightarrow (C_5H_5)M(CO)_x$$

sau

$$(C_5H_5)_2M + xCO \xrightarrow{t°C} (C_5H_5)M(CO)_x,$$

unde

$$M = Cr, V, Co, Ni, Mo, W.$$

b) pentru nitrozili :

$$(C_5H_5)_2M + NO \xrightarrow{THF} (C_5H_5)M(NO)$$

unde

$$M = Cr, Mo, W, Mn, Ni, Co.$$

c) pentru halogenuri :

$$C_5H_5Na + MX_3 \xrightarrow{THF} C_5H_5MX_2$$

unde

$$M = \text{lantanide}.$$

d) pentru hidruri :

$$(C_5H_5)_2MX_n + NaBH_4 \rightarrow (C_5H_5)_2MH_2$$

unde

$$M = Mo, W.$$

Există cîțiva compuși ciclopentadienilici care se pot obține numai prin metode speciale. Așa de pildă, $(C_5H_5)_2$ Ru și $(C_5H_5)_2$Rh se obțin în reacții nucleare de tipul :

$$(C_5H_5)_2Fe + {}^{235}U \rightarrow (C_5H_5)_2\ Ru^{103,\,105},\ \text{și}$$

$$(C_5H_5)_2Ru^{104} \xrightarrow{n,\gamma} (C_5H_5)_2Ru^{105} \xrightarrow{\beta^-,\gamma} C_5H_5)_2\ Rh^{105} \xrightarrow{\beta^-} (C_5H_5)_2\,Rh.$$

TlC_5H_5, spre deosebire de toate celelalte ciclopentadienide care se obțin numai în solvenți organici, precipită aproape cantitativ cînd o soluție apoasă de TlOH este amestecată cu C_5H_6 :

$$TlOH + C_5H_6 \rightarrow TlC_5H_5 + H_2O.$$

Proprietăți fizice și chimice. Ciclopentadienidele metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase sînt compuși cristalini, incolori în stare pură, cu tendință mare de descompunere în aer. Sînt insolubili în solvenți nepolari, dar au grade diferite de solubilitate în solvenți organici polari ca tetrahidrofuran, etilenglicol, dimetileter, etc.

Solubilitatea mare în solvenți organici ca și tendința de a sublima doar la temperaturi ridicate face ca acești compuși să fie folosiți în sinteza tuturor tipurilor de compuși ciclopentadienilici.

Soluțiile ciclopentadienidelor în tetrahidrofuran sînt slab conducătoare datorită unui proces de disociere de tipul:

$$M^+ C_5H_5^- \rightarrow M^+ + C_5H_5^-$$

$$C_5H_5^- + H^+ \rightarrow C_5H_6$$

Tendința de disociere explică comportarea chimică a ciclopentadienidelor. Astfel, toate ciclopentadienidele reacționează practic instantaneu cu $FeCl_2$ (sau cu altă halogenură metalică) pentru a forma ferocen, reacția fiind de tip ionic:

$$2C_5H_5^- + Fe^{2+} \rightarrow (\pi C_5H_5)_2Fe.$$

Cu apa, ciclopentadienidele reacționează spontan cu formarea ciclopentadienei și hidroxidului metalic.

Ciclopentadienidele lantanidelor sînt compuși cristalini, colorați, instabili în aer și în prezența apei, dar extrem de stabili termic. Ele dau de asemenea reacții ionice cantitative de tipul:

$$2\ Pr^{3+}(C_5H_5)_3 + 3Fe^{2+} \xrightarrow{THF} 3(\pi C_5H_5)_2\ Fe + 2Pr^{3+}$$

O comportare deosebită se întîlnește la C_5H_5Tl. Acesta are o stabilitate termică și chimică neobișnuită față de aer; de asemenea compusul nu reacționează cu apa ca celelalte ciclopentadiene. Această comportare se pune pe seama unei rețele cristaline extrem de stabile.

Compușii di-π-ciclopentadienili sînt cristalini, ușor solubili în solvenți hidrocarbonați. Sînt instabili în aer (cu excepția ferocenului) de aceea se manipulează doar în vid sau în atmosferă inertă.

Ferocenul, rutenocenul și osmocenul dau reacții de substituție aromatică, alchilare Friedel-Crafts, metalizare cu butil litiu, sulfonare, condensare cu aldehide. Ferocenul formează derivați organici extrem de numeroși: derivați alchilici, arilici, alchilenici, hidroxiderivați și alcooli, combinații halogenate și pseudohalogenate, acizi carbonici și derivați ai acidului carbonic, aldehide, cetone, cetoacizi, derivați conținînd S, N, heterociclii și polimeri.

Cationii di-π-ciclopentadienili au o comportare asemănătoare ionilor puternic monopozitivi dînd un mare număr de reacții de precipitare cu anioni mari ca: I_3^-, $[(C_6H_5)_4B]^-$, $[C_6H_2N_3O_7]^-$, $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^-$, ClO_4^- și alții.

Carbonil și nitrozil π-ciclopentadienilii sînt substanțe cristaline sau lichide divers colorate, instabile, cu tendință de sublimare la temperaturi mici.

Compușii σ-ciclopentadienili sînt cristalini, insolubili în apă, ușor solubili în solvenți organici. Ei prezintă grade diferite de stabilitate față de hidroliză și o stabilitate termică mult mai mică decît π-ciclopentadienilii. În compușii σ-ciclopentadienilici se menține caracterul de dienă al ciclopentadienei. Natura nesaturată a acestui gen de compuși este pusă în evidență de reacția Diels-Alder, cu aldehida maleică — reacție de adiție la dublele legături ale ciclopentadienei.

Aplicații tehnice. Compușii ciclopentadienilici sînt folosiți ca agenți antidetonanți în combustibili, ca acceleratori ai procesului de vulcanizare

a cauciucului, drept catalizatori în diverse procese de polimerizare, hidrogenare și hidroformilare.

În procesul de polimerizare a olefinelor, amestecul omogen de $(\pi C_5H_5)_2MCl_2 + Al(C_2H_5)_2Cl$ (în care M = Ti, V, Cr, Ni, Co) este un sistem catalitic la fel de eficient ca și catalizatorii de tip Ziegler. Mai mult, polietilena produsă în acest sistem catalitic este mai lineară și are un punct de topire mai înalt decît polietilena Ziegler.

Catalizatorii pe bază de metal ciclopentadienili dau rezultate foarte bune în polimerizarea eterilor vinilici, a acetilenei ca și în polimerizarea stereospecifică a butadienei.

De asemenea, în procesul de hidrogenare în fază lichidă a olefinelor C_{2-12} se folosește un catalizator obținut prin tratarea unui suport granular (alumina, silicea) cu o soluție neapoasă de $(C_5H_5)_2$ Cr, Ni, Co.

$[(C_5H_5)\,Fe\,(CO)_2]_2$ este un bun catalizator de hidroformilare, iar $(C_5H_5)\,Mn\,(CO)_3$ și derivații lui organici sînt aditivi antidetonanți foarte buni, asemănători cu $Pb(C_2H_5)_4$.

Compușii ciclopentadienilici sînt mult folosiți pentru acoperirea diverselor materiale din metal, sticlă, ceramică sau produși sintetici. Prin încălzirea acestor materiale în atmosferă de gaz inert în prezența unui compus ciclopentadienilic, ele se acoperă cu un strat subțire de metal pur.

Așa cum se vede și din această succintă prezentare, compușii metalici ai ciclopentadienei ridică probleme interesante atît sub aspect teoretic cît și din punct de vedere practic.

BIBLIOGRAFIE

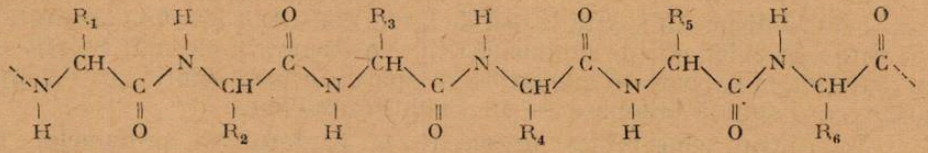
(1) *J. Lewis, R.G. Wilkins*, Modern Coordination Chemistry — Principle and Methods, p. 355, 1960.
(2) *F.A. Cotton, G. Wilkinson*, Advanced Inorganic Chemistry — A Comprehensive Text, 1962, p. 630.
(3) *L. Pauling*, The Nature of The Chemical Bond and The Structure of Molecules and Crystals, 1960, p. 385.
(4) *L.E. Orgel*, An Introduction to Transition Metal Chemistry — Ligand Field Theory, 1960, p. 154.
(5) *A.K. Barnard*, Theoretical Basis of Inorganic Chemistry, 1965, p. 273.
(6) *F.A. Cotton*, Chemical Applications of Group Theory, 1964, p. 103.
(7) *F.J. Durrant*, Introduction to Advanced Inorganic Chemistry, 1962, p. 1116.
(8) *E.O. Fischer, H-P. Fritz*, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, 1959, 1, p. 55.
(9) *F.A. Cotton, G. Wilkinson*, Progress in Inorganic Chemistry, 1959, 1, p. 1
(10) *T.S. Piper, G. Wilkinson*, J. Inorg. Nuclear Chem., 3, 104, (1956).
(11) *J. Wilson, O. Shoemaker*, J. Chem. Phys. 27, 809 (1957).
(12) *M.D. Rausch*, J. of Chem. Educ., 37, 9 (1960).
(13) *J.D. Dunitz, L.E. Orgel*, J. Chem. Phys. 23, 954 (1955).
(14) *W. Moffit*, J. Am. Chem. Soc. 76, 3386 (1954).
(15) *E.M. Shustorovich, E.M. Dyatkina*, Doklady Acad. Nauk. SSSR, 128, 1234 (1959).

CÎTEVA CONSIDERAȚII PRIVITOARE LA STRUCTURA PROTEINELOR.

Modificarea compoziției proteice a unor plante de cultură ca urmare a tratamentelor chimice.

MARIA PĂUNEȚ, I BADEA, București

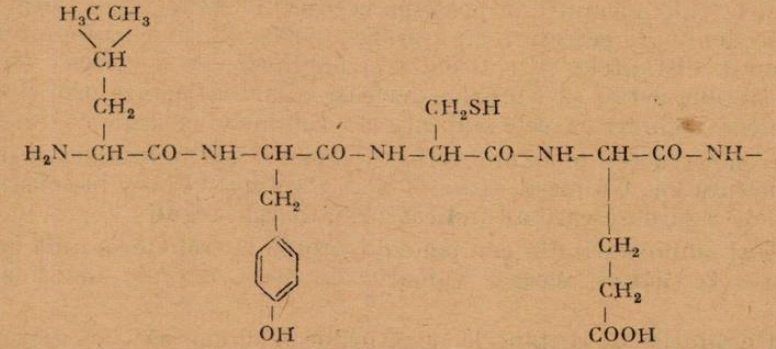
Proteinele, chiar cele mai complicate, constituite în lanțuri de la sute, la cîteva mii radicali de aminoacizi, atingînd astfel greutăți moleculare de ordinul milioanelor, nu reprezintă nimic altceva decît condensarea unui număr x de aminoacizi.



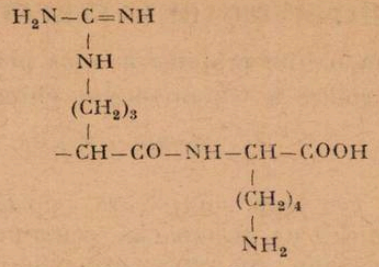
Aminoacizii sînt denumiți și monoprotide. Se consideră peptide combinația a cel mult 10 aminoacizi denumite și oligopeptide, iar combinația a peste 10 aminoacizi poartă numele de polipeptide. Oligopeptidele și cu polipeptidele alcătuiesc grupa poliprotidelor inferioare. Cînd combinația e constituită din peste 100 de aminoacizi ne găsim în fața proteinelor care alcătuiesc grupa poliprotidelor superioare, respectiv proteine simple și proteine compuse.

În activitatea de identificare și separare a aminoacizilor, Sanger în 1954 a reușit să separe din insulină un număr de 51 de aminoacizi. Mai tîrziu în 1959 Hirs, Stein, Moore au demonstrat compoziția ribonucleozei = 124 aminoacizi. Perfecționările, îndeosebi în ce privește metoda de cercetare, au făcut posibil ca I. Schramm și colaboratorii în anul 1960 să facă o adevărată anatomie a proteinei virusului mozaicului tutunului, compus din nu mai puțin de 158 radicali de aminoacizi. S-a determinat succesiunea aminoacizilor în hemoglobină, mioglobină, chimotripsinogenul A, lozizima, citocromul C, alte proteine fiind cunoscute numai parțial, prin cercetările efectuate asupra catenelor polipeptidice ale acestora.

Cu ocazia cercetărilor efectuate în decursul timpului s-au pus variate întrebări nu numai cu privire la numărul și felul aminoacizilor ce alcătuiesc proteinele, cum se combină și în ce ordine, semnificația radicalului R_1 pînă la R_x în formula de structură de ex :



leucina tirosina cisteina acid glutamic



arginina lisina

dar, și cum e dispus în spațiu lanțul de atomi constituit așa cum am arătat, din sute sau chiar mii de aminoacizi, într-o singură moleculă. Se știe că un astfel de lanț poate să se pezinte în spațiu în mod felurit : ca un lanț întins, ca o spirală ordonată ca un ghem dezordonat.

În cadrul concepțiilor privitoare la conformația proteinelor în raport de complexitatea lor, pe parcurs s-au distins patru grade structurale : structuri primare (succesiunea și numărul resturilor de aminoacizi în catena polipeptidică) secundare, în cadrul cărora grupele de aminoacizi îmbracă haină de pliantă, helix, cu legături de hidrogen între grupele CO și NH ale catenelor polipeptidice, terțiare (cînd se stabilesc legături și între grupele R ale aminoacizilor aceleiași catene polipeptidice) cuaternare (ce unește mai multe structuri terțiare, stabilind legături între grupele R ale aminoacizilor de la catenele polipeptidice diferite).

Acestora se adaugă astăzi conformația în lanț, concepție potrivit căreia natura și funcțiile biochimice tot mai complexe a proteinelor cercetate se datorează construcției arhitecturale, dispoziției lor spațiale tot mai diferențiate, tot mai complicate. Așadar prin conformație în lanț nu trebuie înțeleasă doar simpla succesiune a aminoacizilor în lanțul peptidic ci, arhitectura, structura spațială a moleculei proteice.

Conformația în lanț evidențiază complex și multilateral în spațiu molecula proteică cu greutate moleculară foarte mare similară din acest punct de vedere polizaharidelor.

Pe calea modelelor s-a reușit să se demonstreze astfel de conformații și aspecte ale proteinelor.

Prin model se înțelege reprezentarea printr-o figură anume concepută a structurii unei substanțe anumite. Cu ajutorul modelului se calculează distanțele și unghiurile ce trebuie să concorde în final cu distanțele interatomice reale măsurate în proteina cercetată. Altfel spus, prin aplicarea procedeului de cercetare cu ajutorul razelor X în cazul proteinelor s-au măsurat distanțele interatomice și unghiuri ale acestora. Modelul conceput trebuia astfel să confirme aceleași valori reflectate prin distanțe interatomice, unghiuri ca cele stabilite la proteinele naturale cu razele X.

Deci construcția modelului reflectă construcția moleculară a proteinelor, structura lor. Un merit deosebit îl au Pauling și Corey în construcția unor modele riguroase care au indicat următoarele reguli :

a) Toți aminoacizii din componența proteinei trebuie să aibă aceeași configurație L, avînd aceeași valoare, catenele laterale neinfluențînd structura.

b) Unghiurile și distanțele legăturilor trebuie să fie așezate la dimensiuni exacte.

c) Atomii legăturilor peptidice să fie situați în același plan.

d) Modelul să permită un număr cît mai mare de legături de hidrogen.

Pe baza respectării acestor reguli s-a stabilit o catenă polipeptidică teoretică a cărei perioadă de identitate este de 7,23 Å pentru două resturi de aminoacid (vezi fig. 1.)

Trebuie menționat că prima proteină care s-a oferit cu o anumită ușurință cercetărilor științifice a fost Keratina din păr α și β, ca urmare a faptului că spectrele de raze X ale acestor proteine fibroase sînt mai simple, conținînd mai puține reflexii (prin spectrele lor, după gradul de alungire, unele proteine manifestă 3 forme, de exemplu în cazul Keratinei există: α — Keratina — firul de păr în stare normală; β — Keratina — firul de păr introdus în apă caldă și expus la tracțiune, suferind o alungire de 100%, și, forma supercontractată — cînd firul de păr alungit supus la aburi se scurtează ca urmare a încreșirii macromoleculelor).

Formele β sînt construite din lanțuri polipeptidice așezate paralel în planuri suprapuse în timp ce formele α au conformația unor elice. Admițind lanțul peptidic, fig. 1, cu perioada de identitate de 7,23 Å prelungit în continuare vom avea modelul cel mai simplu, al unui fir de proteină — lanțul peptidic întins.

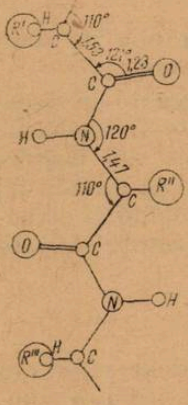


Fig. 1. Dimensiunile lanțului peptidic.

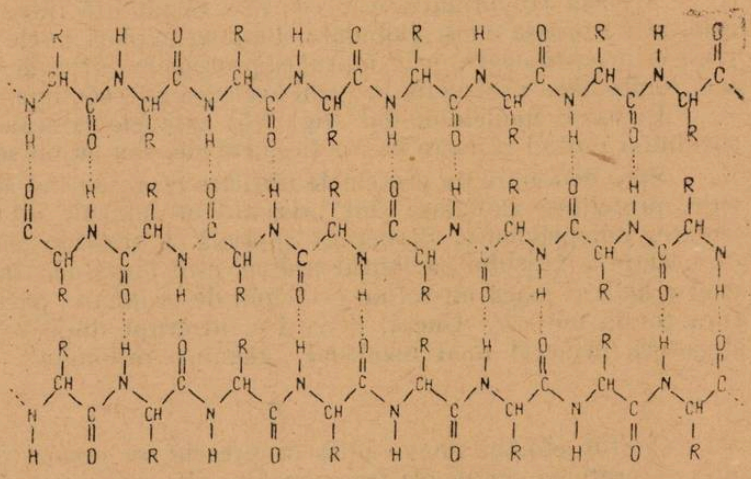


Fig. 2. Lanțuri peptidice față în față.

Saturînd la maximum legăturile de hidrogen dintre două lanțuri peptidice care se află față în față și se pliază sub forma unui grilaj plan, vom obține modelul reflectat de fig. 2.

Nici acest model nu satisface pe deplin deoarece distanțele interatomice măsurate nu corespund cu realitatea.

Un alt model este acela în care atomul α—C $\left(\begin{array}{c} H \\ | \\ -C- \\ | \\ R \end{array}\right)$ face parte concomitent din două planuri diferite (desenînd lanțul peptidic pe o foaie

de hîrtie şi îndoind hîrtia la locul acestor unghiuri vom obţine o imagine deosebit de clară a modelului la care ne referim). Modelul acesta, numit pliant, este mai corespunzător, întrucît catenelor sale laterale orientate perpendicular în sus, evitînd atingerea, le rămîne mai mult spaţiu. În plus, perioada sa de identitate este în concordanţă cu perioada de identitate măsurată în β — Keratină de 6,6 adică cu 5-10% mai scurtă decît este calculat pentru lanţul desfăşurat.

Cercetările însă nu s-au mulţumit şi nu se puteau mulţumi cu acest stadiu de dezvoltare. Pauling şi Corey, pe calea unui raţionament pe cît de interesant pe atît de eficient au realizat un alt model superior, α — helix fig. 4-5. Plecînd de la ideea, evident justă, că între nucleele cuprinse în grilajele peptidice se stabilesc legături de hidrogen normal saturate, avînd astfel mai multă stabilitate, fig. 3, autorii menţionaţi au răsucit lanţul peptidic în jurul unul cilindru, încît CO şi NH la fiecare rotaţie să vină faţă în faţă la o anumită distanţă convenabilă. Legăturile de hidrogen între grupele CO şi NH aparţinînd unor spirale suprapuse asigură stabilitatea construcţiei. În acest mod legăturile peptidice sînt situate în acelaşi plan, unghiurile şi distanţele interatomice au aceleaşi valori ca în catena polipeptidică teoretică, deşi la fiecare turaţie se renunţă la un anumit număr de aminoacizi.

Această conformaţie este cea mai răspîndită între proteinele naturale, atît fibroase cît şi globulare. Pauling explică unele nepotriviri ce se ivesc cu această ocazie prin faptul că proteinele naturale sînt compuse din mai multe elice α răsucite în jurul aceleiaşi axe comune.

În cazul modelului dat (fig. 4-5) catenele laterale rămîn în afara şurubului putînd să intre în reacţie între ele, sau cu un solvent.

Spre deosebire de proteinele fibrilare reprezentînd agregate de molecule, proteinele globulare sînt prezente în soluţiile diluate în molecule izolate, independente. Structura spaţială a acestora poate lua naştere ca urmare a faptului că lanţul proteic este împăturit într-un anume fel cînd α helixul joacă un rol de principiu de ordonare, participînd la structura totală 20-50%. Uneori helixul e întrerupt după 2-3 rotaţii de alte structuri, în acest mod rezultînd „ghemuri ordonate".

★

Cu tot efortul depus pînă în prezent se cunoaşte doar structura cîtorva proteine simple ori fragmentate, ale unor molecule proteice complexe în compoziţia cărora intră numai cîteva „sute" de aminoacizi. Cu drept cuvînt Beliter compară această situaţie cu imaginea ce o avem despre o anumită limbă necunoscută prin descifrarea unor simple texte privitor la limba respectivă.

Arhitectura spaţială a moleculelor proteice joacă un rol deosebit atît în ce priveşte funcţiile lor biologice cît şi în ce priveşte determinarea reactivităţii chimice. Reactivitatea chimică a radicalilor laterali, ai grupărilor polare terminale, a aminoacizilor legaţi în catenele polipeptidice se manifestă polivalent şi complex în relaţiunile cu alte substanţe cît şi în relaţiile intramoleculare. Numai în acest mod se explică de ce proteinele manifestă valori şi funcţii biologice din cele mai felurite : ferment, hormon, anticorp, substanţa plastică etc. Chiar în cazul lanţurilor peptidice în care compoziţia şi succesiunea aminoacizilor se menţin constante, proprietăţile şi funcţiile biochimice ale moleculei proteice se pot modifica în raport cu aşezarea în spaţiu a grupărilor active ale catenelor laterale

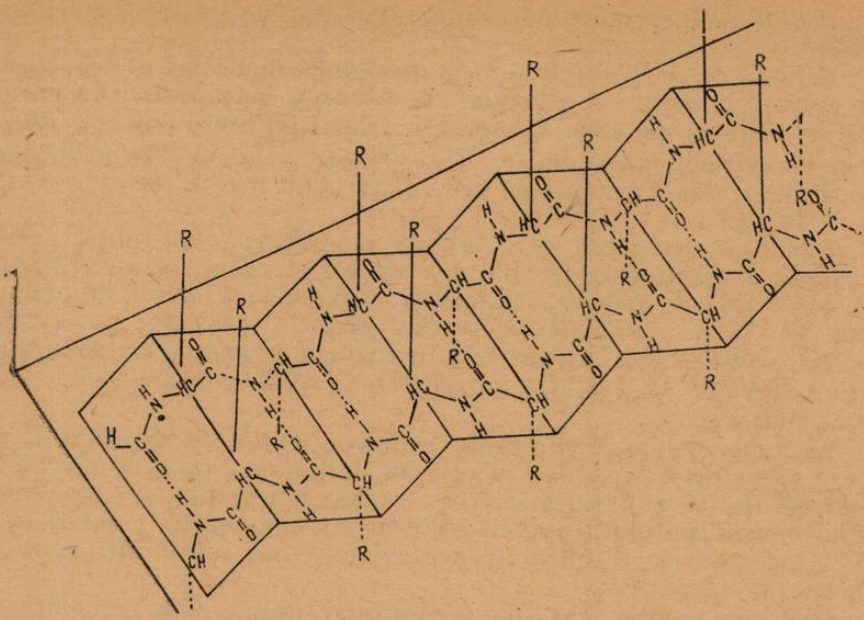


Fig. 3. Structura pliantă.

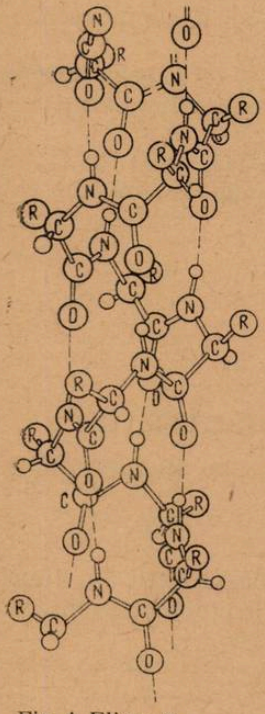


Fig. 4. Elicea α.

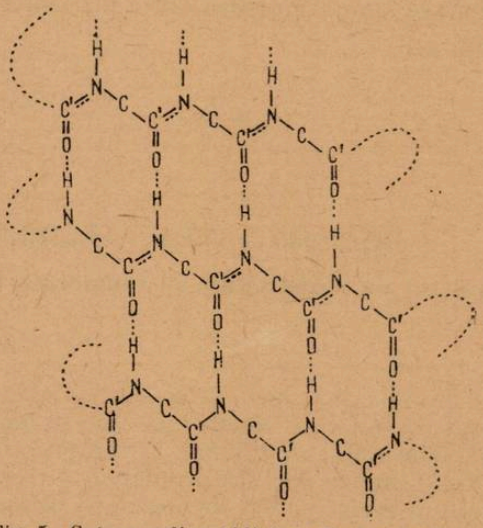


Fig. 5. Catena polipeptidică a elicei α desfășurată, cu legăturile de hidrogen ce-i asigură stabilitatea

din lanțurile polipeptidice, de configurația spațială generală a moleculei proteice.

Acționîndu-se cu diferite substanțe chimice de natură erbicidă asupra unor culturi de orez, s-a constatat modificarea conținutului de proteină brută în boabele de orez. Conform datelor literaturii, boabele de orez conțin un procent minimum de 3,32, mediu 6,63 și maximum 9,85 proteină. Experiențele efectuate de noi au invederat aceste procente ca fiind 6,50 ; 7,40 ; 7,88.

Dăm mai jos unele date privind modificările substanței proteice ca urmare a tratamentelor aplicate : astfel, în cazul tratamentului cu Stam F 34 aplicat în diferitele faze de dezvoltare a plantei de orez procentul la % a proteinei brute la boabele de orez a evoluat : 7,31, 7,81, 8,06, 7,88, față de 7,75 în cazul martorului, tratamentul cu Weedar special : 8,81, 8,31, 8,25, Erbitox : 7,75, 8,25, față de același 8,56 la martor.

Acțiunea cu două substanțe chimice combinate (Ordram E 6 și Weedar special) a determinat un procent de proteine de 8,31 față de 7,56 la martor. Datele ce deținem privesc evident numeroase alte tratamente în urma cărora conținutul proteic a evoluat și superior dar și inferior martorului netratat cît și mediei generale, reflectînd conținutul proteic al boabelor.

Din cele expuse mai sus se desprind următoarele concluzii mai importante.

— Proteinele joacă un rol excepțional în viața și dezvoltarea plantelor.

— Rolul și funcțiile biochimice ale proteinelor sînt în strînsă și directă legătură cu structura mai complicată sau mai puțin complicată a acestora.

— Acționarea, în practică, asupra unor plante prin intermediul unor substanțe chimice relevă că conținutul lor calitativ-cantitativ poate fi modificat.

— Cercetările teoretice și activitatea practică poate și trebuie să fie orientate spre asigurarea obținerii acelor proteine cu conținut calitativ superior.

REZISTIVITATEA ALIAJELOR DILUATE. II.

Minimul de rezistivitate la temperaturi joase în aliajele diluate*

N. REZLESCU, Iași

Minimul găsit pe curba de variație a rezistivității în funcție de temperatură nu este decît una din numeroasele anomalii observate în proprietățile aliajelor diluate la temperaturi joase.

Vom analiza această problemă în trei etape : mai întîi ne vom ocupa de minimul rezistivității în metale și aliaje, apoi vom analiza rezultatele

---

* Urmare din RFC A 6/1970

experimentale în ceea ce privește minimul rezistivității pentru aliajele diluate de metale de tranziție în metale nobile, și, în sfîrșit, vom expune pe scurt încercările teoretice de explicare a acestui minim.

1. Minimul de rezistivitate la temperaturi joase în metale și aliaje.

Problema pusă cercetătorilor este, și rămîne încă, aceea a purității eșantioanelor, a ști dacă anomalia este datorată impurității adăugate sau, din contra, este datorată unei impurități existînd dinainte sub formă de urme.

Rezultatele găsite pentru metalele așa zise „pure" sînt foarte diferite, chiar cînd eșantionul provine din același laborator și are aceeași marcă. Aceasta demonstrează importanța ce trebuie acordată preparării probelor.

De Haas și Van den Berg[1] au găsit în 1936, pentru o serie de eșantioane de aur și argint de concentrație în impurități inferioară lui 10^{-4}%, că raportul $R_{min}/R_{273°K}$ este funcție de temperatura minimului. Ei cred că acest fapt trebuie să fie în legătură cu prezența unei impurități chimice, probabil fier.

Mulți autori pun în evidență acest minim pentru fire de aur, argint, cupru, magneziu [1 — 4]. Fig. 1 — 3 prezintă cîteva din curbele

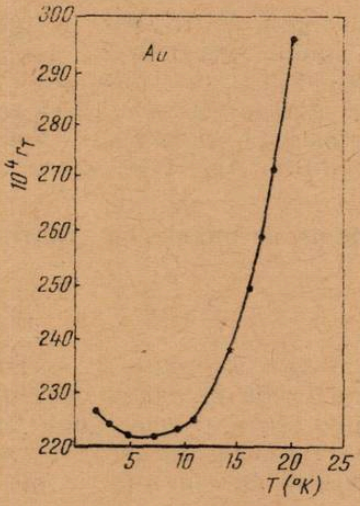


Fig. 1. Variația rezistivității unui fir de aur în funcție de temperatură după de Haas și van den Berg [1]. r_T reprezintă raportul între rezistența firului măsurată la temperatura T și rezistența lui la 273°K.

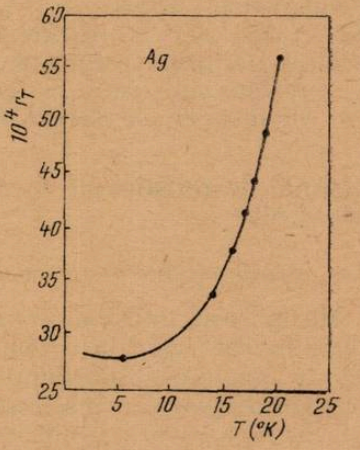


Fig. 2 Variația rezistenței unui fir de argint în funcție de temperatură după de Haas și van den Berg [1]. $r_T = R_T/R_{273°K}$.

de variație a rezistivității, funcție de temperatură, obținute de acești autori. Pentru unele fire de argint, se găsește că minimul rezistivității dispare după o recoacere [5]. Din prezența acestui minim la eșantioane sub formă de fire și absența lui la eșantioane sub formă de plăci, pentru aliaje de Rh și Pd în Au,Ag și Cu, Knook și Van den Berg [6] deduc că minimul este datorat contaminării mai ușoare în timpul diferitelor tratamente a eșantioanelor sub formă de fire, decît a acelora sub formă de placă.

Este semnalată dispariția minimului în monocristale, de asemenea la firele policristaline după o recoacere în atmosferă de joasă presiune de oxigen și reapariția lui după tratamentul în atmosferă reducătoare [7, 8]. Mac Donald [9] găsește un minim în aliajele Cu-Sn și Cu-Ga. El crede că Sn și Ga reduc oxidul de fier, prezent în cupru, la fier. Pearson

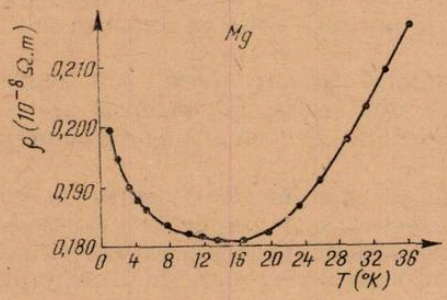


Fig. 3. Minimul obținut pentru un fir de magneziu, după [3].

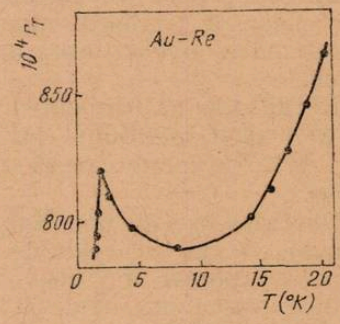


Fig. 4 Minimul, urmat de un maxim, găsit de Knook [11] pentru aliajul Au-Re.

[10] găsește un minim în eșantioanele sub formă de fire, dar nu-l găsește în monocristale. Knook [11] a găsit un minim urmat de un maxim în aliajele Au-Re (fig. 4), Ag-Re și Cu-Re. Gold [12], prin măsurarea forței termoelectrice, arată existența fierului în aliajele Cu-Sn a căror rezistivitate prezintă un minim la temperaturi joase. Bäcklund [13] n-a găsit nici un minim pentru aliajele diluate de Cu-Si, Ag-Mg și Ag-Ge.

2. Minimul de rezistivitate la aliajele diluate de metale de tranziție în metale nobile.

a. *Aliaje diluate de Cr, Mn, Fe în Au*

Măsurătorile lui Mac Donald [14] au fost efectuate pe eșantioane recoapte la 500°C sau la o temperatură mai ridicată, pentru concentrații la care fenomenele de precipitație sînt importante, și apoi călite. Majoritatea eșantioanelor sînt măsurate pînă la o temperatură de 1,2°K; unele, totuși, au fost măsurate pînă la 0,1°K (Au-Mn de concentrație 0,04% și Au-Fe de concentrație 0,1 și 0,006%).

Au-Cr: au fost studiate trei concentrații 1,0%, 0,2% și 0,019%. Un minim este găsit pentru aliajele 0,2 și 0,019%. Măsurătorile au fost făcute pînă la temperatura de 2°K. Pentru aliajul 0,2% minimul este urmat de un maxim, maxim ce nu mai apare pentru aliajul 0,019%.

Au-Mn: concentrațiile studiate au fost cuprinse între 0,5% și aur „pur", plus un aliaj de 1,25%. Mac Donald găsește un minim pentru o concentrație egală sau inferioară lui 0,5%; un maxim urmează minimului pentru concentrațiile 0,2 și 0,04%, maxim ce nu mai apare pentru concentrațiile mai mici. Măsurătorile au fost făcute pînă la o temperatură de 1,2°K.

Au-Fe: aliajele studiate aveau concentrații cuprinse între 2,0% și aur „pur". Două eșantioane au fost măsurate pînă la 0,1°K: 0,1 și 0,006%. Minimul există numai pentru concentrațiile cuprinse între 0,1%

și aur „pur". Un maxim ce urmează minimului s-a găsit numai pentru aliajul 0,1%. Pentru concentrația de 0,006% rezistivitatea crește rapid după minim, pînă la 0,1°K.

Brewer [15] a făcut măsurători în domeniul concentrațiilor joase cuprinse între 0,08 și 0,01%, pînă la o temperatură de 0,5°K. Se găsește un maxim ce urmează minimului pentru concentrațiile mergînd de la 0,08 la 0,04%, maxim ce nu mai apare pentru concentrațiile de 0,02 și 0,01%.

Măsurătorile lui Gerritsen și Linde [16-18] dau rezultate asemănătoare. Eșantioanele sînt recoapte timp de 24 de ore la 850°C, și cele care au tendința de precipitare sînt călite pînă la temperatura camerei. Măsurătorile au fost făcute pînă la 1,2°K.

Au-Cr: se găsește un maxim ce urmează minimului pentru concentrațiile 0,3, 0,14 și 0,065%; pentru concentrația de 0,03% temperatura de 1,2°K este prea ridicată și la el nu se mai găsește minumul.

Au-Mn: concentrațiile studiate sînt cuprinse între 11,4% și 0,031%. El găsește un minim urmat de un maxim pentru concentrațiile 0,3 și 0,124%. Acest maxim, îndoelnic pentru concentrația de 0,059%, nu mai există deloc pentru concentrația de 0,031% (temperatura minimă de 1,2°K este prea ridicată pentru a observa un maxim).

Au-Fe: un minim este găsit pentru concentrațiile 0,15, 0,08 și 0,02%; singura concentrație de 0,15% prezintă și un maxim (fig. 5).

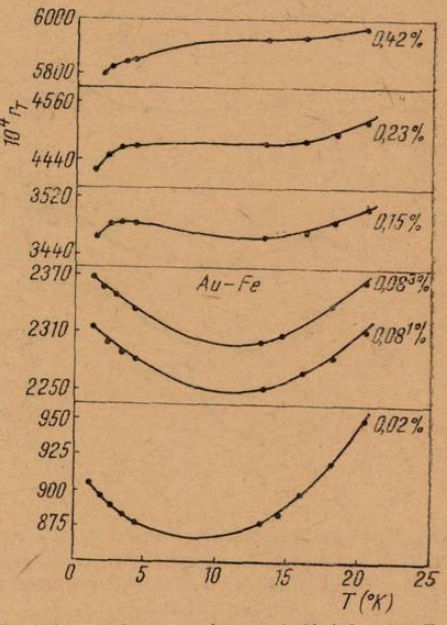


Fig. 5 Dependența rezistenței aliajelor Au-Fe funcție de temperatură după Gerritsen [17].

Cînd un maxim de rezistivitate există (deci pentru concentrațiile mici), temperatura maximului este aproximativ proporțională cu concentrația. Pornind de la rezultatele de mai sus se poate face un calcul rapid și se pot determina concentrațiile limită sub care maximul poate fi observat, pentru temperaturile de 1,2, 0,5 și 0,1°K (bineînțeles dacă acest maxim există):

T(°K)	Au-Fe	Au-Mn	Au-Cr
1,2	0,065%	0,034%	0,04%
0,5	0,027%	0,014%	0,017%
0,1	0,055%	0,029%	0,033%

Toate rezultatele experimentale concordă pentru aliajele de Au-Mn și Au-Cr studiate. Pentru aliajul Au-Fe de concentrație 0,006% măsurat pînă la temperatura de 0,1°K Mac Donald nu găsește totuși nici un maxim.

b. *Aliaje diluate de Cr, Mn, Fe în Ag și Cu.*

Ag-Mn: măsurătorile mai vechi ale lui Gerritsen [18] arată un minim urmat de un maxim pentru o concentrație egală sau inferioară lui 0,4%, dar nici un maxim nu se găsește pentru concentrația de 0,02%;

măsurătorile au fost făcute pînă la 1,2°K. Măsurătorile mai recente ale lui Malm și Woods [19] dau rezultate identice (fig. 6). Concentrațiile studiate au fost cuprinse între 0,31 și 0,005%. Pentru concentrațiile de 0,31, 0,11 și 0,067%, minimul este urmat de un maxim. În ceea ce privește concentrația de 0,005%, temperatura minimă atinsă în timpul măsurătorilor este prea ridicată pentru a se putea observa maximul.

Cu-Mn : ca și Gerritsen și Linde [16—18], Schmitt și Jacobs [20] nu găsesc minim decît pentru concentrații egale sau inferioare lui 1%; minimul este urmat de un maxim pînă la concentrația de 0,042%; el nu mai apare și pentru concentrația de 0,01%. Măsurătorile sînt făcute pînă la temperatura de 1,5°K. Rezultate asemănătoare obțin și Kjekhus și Pearson [24] (fig. 7). Minimul este urmat de un maxim numai pentru concentrația de 0,1%.

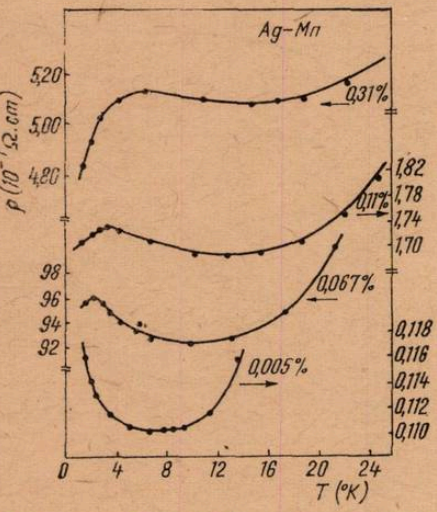


Fig. 6 Minimul obținut de Malm și Woods [19] pentru aliajele Ag-Mn. Minimul este urmat de un maxim, dar nu pentru toate concentrațiile.

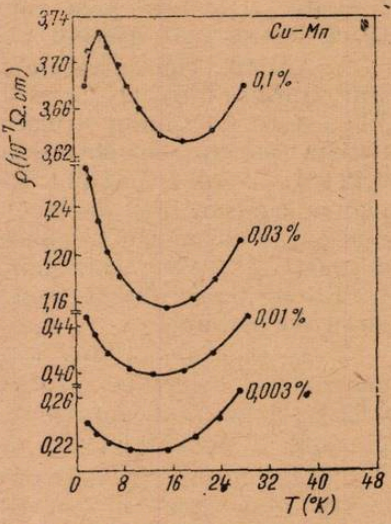


Fig. 7 Rezultatele obținute de Kjekhus și Pearson [24] pe aliajele Cu-Mn. Maximul apare numai pentru o singură concentrație.

Toate aceste aliaje prezintă la concentrații slabe un minim, urmat la temperaturi mai joase de un maxim. Absența maximului pentru aliajul Ag-Mn de concentrație 0,02% și pentru aliajele Cu-Mn au concentrații inferioare lui 0,03% provine din faptul că temperatura maximului scade cu concentrația și că acest maxim este situat la temperaturi ne atinse în timpul măsurătorilor.

Cu-Fe : Knook [11] găsește un minim pentru aliajele Cu-Fe de concentrații cuprinse între 0,0005% și 0,123%. Rezistivitatea la 1,2°K variază între 39.10^{-4} și 1,3 μΩ cm. Temperatura minimului, cînd toate probele sînt tratate la fel, este legată de concentrația în fier prin formula empirică $T_{min} = 43{,}7.c^{1/5{,}3}$. Cînd T tinde către zero (măsurători făcute între 1,2 și 0,2°K de Dugdale și Mac Donald [21]) rezistivitatea devine constantă, ceea ce permite a defini rezistivitatea reziduală. Rezultatele lui Hedgcock, Mac Donald și Pearson [22] și cele mai recente ale lui Hill și Pickett [23] dau pentru concentrații slabe rezultate identice cu precedentele, diferite de rezultatele găsite pentru Cu-Mn (la aliajele Cu-Fe minimul nu

este urmat de un maxim). Dăm în fig. 8 rezultatele obținute de Kjekhus și Pearson [24] pentru aliajele Cu-Fe de concentrație cuprinsă între 1,0 și 0,0025%. Aceste rezultate confirmă cele spuse mai sus cu privire la aliajele Cu-Fe.

Cu-Cr : Kjekhus și Pearson [24] găsesc și pentru aceste aliaje un minim la temperaturi joase (fig. 9). Nu se indică concentrațiile.

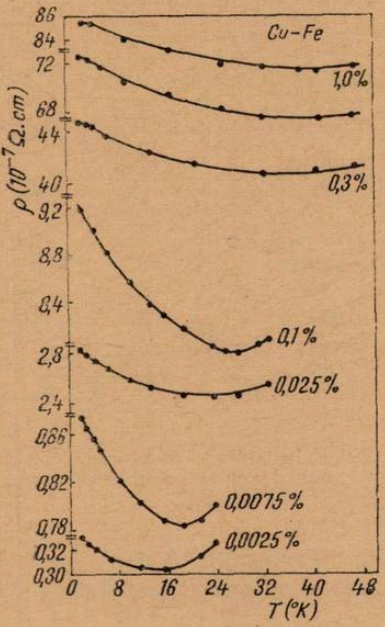


Fig 8 Rezultatele obținute de Kjekshus și Pearson [24] pe aliajele Cu-Fe. Minimul nu este urmat de maxim.

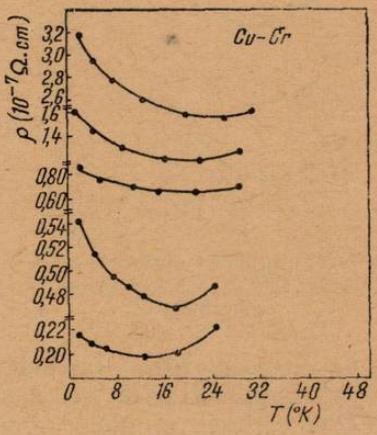


Fig. 9 Minimul obținut pentru cîteva aliaje Cu-Cr [24]. Nu se indică concentrațiile.

Se poate observa că toate rezultatele obținute pe aliajele Cu-Fe și Cu-Cr nu arată nici un maxim la temperaturi joase.

c. *Aliaje de Co și Ni în Au și Cu.* Problema cea mai controversată este aceea a Co și Ni în metale nobile, Au și Cu. Dificultatea de interpretare a rezultatelor provine din necunoașterea impurităților prezente (fierul în particular) în aceste aliaje. Măsurătorile sînt în general puțin concludente și contradictorii. Mac Donald [14] prin măsurare indirectă (măsura tensiunii termoelectrice) nu găsește nici o anomalie pentru aliajele Au-Co și Au-Ni de concentrație 0,2%.

Au-Co și Cu-Co : Kjekhus și Pearson [24] găsesc un minim pentru aliajele Au-Co și Cu-Co (fig. 10) de concentrații cuprinse între 0,002 și 2%. Totuși nici un detaliu nu este dat asupra tratamentelor suferite de aceste aliaje. Van den Berg crede că pentru concentrații slabe, minimul poate fi produs de impurități slabe de fier. Măsurători asupra aliajelor Au-Co de concentrații inferioare lui 0,1% nu prezintă nici un minim [22]. Măsurători făcute la Leiden (1966) asupra aliajelor Au-Co și Cu-Co [25], arată că pentru concentrații slabe (inferioare lui 0,2% pentru Au-Co și 0,1% pentru Cu-Co) nici o anomalie nu apare, și că pentru concentrații mai puternice, anomaliile găsite depind numai de călire și de tratamentul

de recoacere. Minimul, cînd el există, nu are nici o corelație cu concentrația.

Jacobs și Schmitt [26] au efectuat măsurători asupra aliajelor de 0,5, 1 și 2%, recoapte 24 ore la 900°C și călite la 0°C (fig. 11). Ei cred că această călire este suficientă pentru a evita orice precipitare ceea ce nu este poate exact [27], căci limita cea mai înaltă posibilă a unei soluții de-

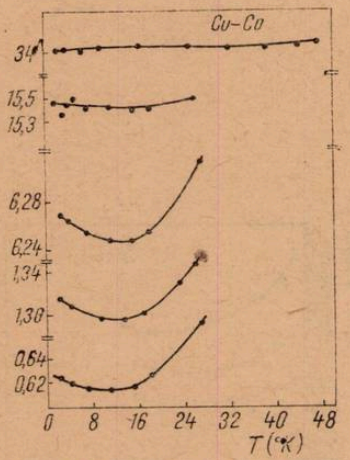


Fig. 10 Minimul obținut pentru aliajele Cu-Co [24]. Nu se indică concentrațiile.

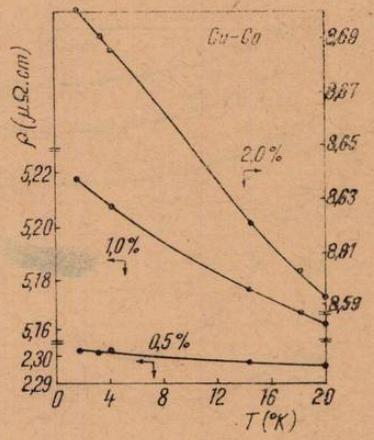


Fig. 11 Rezultatele lui Jacobs și Smitt [26] pentru aliajele Cu-Co.

pinde de viteza de călire. Curbele prezintă un minim. Autorii cred că pentru 0,5%, impuritățile de fier pot fi cauza minimului, iar pentru 2%, cobaltul este cel care produce minimul.

Au-Ni și Cu-Ni: în 1957 Los și Gerritsen [28] găsesc un minim puțin pronunțat pentru aliajele Au-Ni (fig. 12) și Cu-Ni (fig. 13). Totuși cînd ei iau în considerare rezistivitatea obținută eliminînd rezistivitatea datorată rețelei, aceasta nu mai prezintă un minim pentru măsurătorile făcute la temperaturi superioare lui 1,2°K. Concentrațiile studiate pentru Cu-Ni

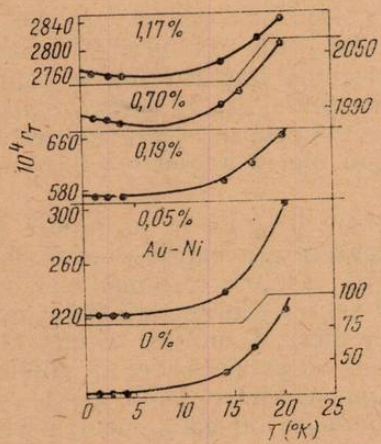


Fig. 12 Rezultatele lui Los și Gerritsen [28] pentru aliajele Au-Ni.

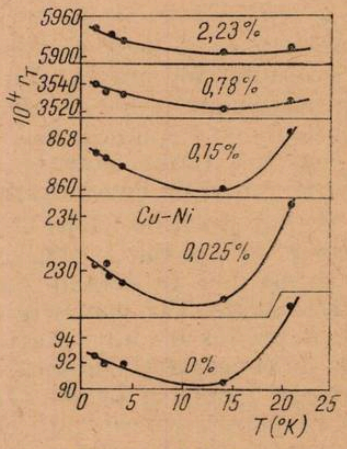


Fig. 13 Rezultatele lui Los și Gerritsen [28] pentru aliajele Cu-Ni.

sînt cuprinse între 0,0025 și 2,23% și pentru Au-Ni între 0,19 și 1,17%. Kondorsky [29] găsește de asemenea anomalii pentru aliajele de Cu-Ni de concentrații cuprinse între 1 și 10%. Măsurătorile au fost făcute pînă la 1,7°K. Sarachik [30] crede că acest minim poate fi legat de prezența momentelor magnetice localizate.

3. Scurtă expunere teoretică.

De la Korringa și Gerritsen, diverse ipoteze au fost emise pentru a explica anomaliile proprietăților aliajelor diluate la temperaturi joase. Aceste ipoteze pot fi împărțite în două grupe : acelea stabilite pornind de la cîmpul molecular și acelea luînd ca punct de plecare interacțiunea perechilor de ioni. Nu vom expune aici decît pe cele mai recente.

a. *Teoria lui Kondo* [31]. În primă aproximație, se poate deduce din experiențe că minimul de rezistivitate poate fi legat de prezența momentelor localizate pe impurități. Minimul ar fi deci o consecință directă a interacțiunii spinilor electronilor localizați și a electronilor de conducție. Teoriile care presupun că rolul principal îl joacă interacțiunea spinilor atomilor de tranziție între ei, sînt insuficiente pentru explicarea minimului. Nici o ipoteză nu este făcută asupra structurii sau simetriei metalului de bază, nici asupra caracteristicilor nivelelor d ale ionilor magnetici ca : numărul electronilor d, localizarea nivelelor d în raport cu suprafața Fermi și degenerescența acestor stări. Prin calcul matematic, Kondo găsește că secțiunea eficace de difuzie a electronilor de conducție datorată impurităților variază cu log T. Această difuzie combinată cu difuzia datorată rețelei, conduce la minimul de rezistivitate. Dacă c este concentrația în impurități, rezistivitatea datorată difuziei electronilor pe impurități este :

$$\rho_{spin} = c\rho_M \left[1 + \frac{3\,zv}{E_F} \log T\right]$$

și expresia generală a rezistivității va fi următoarea :

$$\rho = \rho_R + c\rho_A + c\rho_M + c\left[\frac{3\,zv}{E_F}\,\rho_M\right] \log T.$$

ρ_R este rezistivitatea rețelei ;
$c\rho_A + c\rho_M$ reprezintă rezistivitatea reziduală datorată potențialului impurității, adică diferenței de valență între metal și impuritate și distorsiunii rețelei ;
ρ_M este rezistivitatea magnetică calculată în primă aproximație.
Această expresie nu are un minim decît atunci cînd integrala de schimb $s - d$, J, este negativă (adică atunci cînd interacțiunea dintre un electron și impuritate este de natură antiferomagnetică) ; ori, după legea lui Gruneisen, pentru metalele nobile :

$$\rho_R = aT^5.$$

Se deduce atunci o expresie simplificată pentru rezistivitate :

$$\rho = a\,T^5 + c\rho_0 - c\rho_1 \log T.$$

Se poate calcula, pornind de la această expresie, temperatura minimului : dacă $\frac{d\rho}{dT} = 0$; atunci $5a\ T_{\min}^4 = \frac{c\rho_1}{T}$ sau :

$$T_{\min} = \left(\frac{\rho_1}{5a}\right)^{1/5} \cdot c^{1/5}$$

Se găseşte că temperatura minimului este proporţională cu $c^{1/5}$ şi se arată că adîncimea minimului $\rho_{T=0} - \rho_{\min}$ este proporţională cu c ; integrala de schimb $s - d$, J, provine de la funcţiile de undă amestecate ale electronilor de conducţie şi ale electronilor localizaţi ; J este negativă cînd efectul de amestec este predominant faţă de interacţiunea de schimb direct. Pentru a ţine cont de aceste două efecte se pune : $J = J_0 - J_{\min}$; J_0 este integrala datorată interacţiunii directe, şi $J_{\min}$ cea datorată efectului de amestec. Pentru aliajele de pămînturi rare se găseşte :

$$\rho = \rho_R + \rho_A + \rho_M\,[1 + 2J\,(g-1)\,\eta(E_F)\log T].$$

Teoria lui Kondo explică o mare parte a anomaliilor, dar nu le explică integral. Apare o dificultate : rezistivitatea adiţională variind cu $\log T$ conduce la o divergenţă a expresiei pentru temperaturi foarte joase. Aplicarea teoriei lui Kondo este deci limitată de partea temperaturilor foarte joase, la un domeniu în care temperatura limită este cea pentru care corelaţiile între spinii atomilor de impurităţi devin importante.

După 1962, diverşi autori au încercat să evite această dificultate prin alte calcule matematice [32–35].

b. *Abrikosov* [35] a studiat componenta de schimb a rezistivităţii la temperaturi foarte joase. El găseşte expresia următoare :

$$\frac{\rho_M}{\rho_{M_0}} = \left[1 + \frac{3J_1 Z}{2E_F}\log\frac{9E_F}{T}\right]^{-2};$$

Z este numărul de electroni.

Cînd integrala de schimb J_1 este pozitivă, adică cînd interacţiunea este feromagnetică, rezistivitatea ρ_M descreşte cînd temperatura descreşte, şi tinde către zero cînd temperatura tinde către zero. Cînd J_1 este negativă (interacţiunea antiferomagnetică), rezistivitatea ρ_M creşte cînd temperatura descreşte, dar trece printr-un maxim cînd partea magnetică a rezistivităţii este de acelaşi ordin cu mărime cu partea nemagnetică (pentru concentraţii destul de slabe). Cînd temperatura descreşte încă, rezistivitatea tinde către zero (aceasta este legat de natura rezonantă a difuziei).

c. *După Doniach* [32], regiunea de validitate a perturbaţiei Kondo se găseşte pentru $|J| < 0{,}2$ eV. Toate aceste ipoteze se aplică la cazul cînd impuritatea poartă un moment magnetic localizat.

d. *Kim* [36] examinează rezistivitatea datorată stării localizate nemagnetice pentru a determina posibilitatea de a observa un minim al rezistivităţii cînd nu există nici un moment localizat pe impuritate, ceea ce ar explica anomaliile neexplicate prin teoria lui Kondo, găsite în aliajele de titan. Kim emite ipoteza după care starea localizată nemagnetică ar fi instabilă sub o anumită temperatură numită temperatură critică T_c, şi că o anomalie în ceea ce priveşte timpul de viaţă al electronilor de con-

ducție ar fi asociată la această instabilitate. Secțiunea eficace a electronului ar dispărea la T_e și ne-am putea aștepta la un maxim pentru $T > T_e$; deci cînd ne-am găsi într-un domeniu de temperatură favorabilă, s-ar observa un maxim.

4. Concluzii.

Pare clar pentru toată lumea că prezența minimului de rezistivitate este legată de existența unui moment magnetic localizat pe impuritate. Dar autorii cred că minimul poate exista chiar cînd impuritatea nu poartă moment magnetic. Se crede că dificultățile de interpretare provin numai din faptul că nu ne putem pronunța clar asupra existenței sau nu, a momentelor magnetice localizate. Este cazul particular al cobaltului: la concentrații slabe, cînd cobaltul nu poartă moment, minimul este foarte puțin pronunțat; din contra, la concentrații mai ridicate minimul de rezistivitate este evident.

Dacă s-ar putea interpreta proprietățile magnetice într-o manieră clară, pe baza variației numărului de purtători de moment în funcție de concentrație, s-ar ajunge poate la concluziile următoare:

— Orice stare legată virtual decuplată, conduce la un minim de rezistivitate (impuritățile de metale de tranziție în metale nobile);

— O stare legată virtual nedecuplată, nu dă loc la minim de rezistivitate. Dacă minimul există, el este extrem de slab și poate fi explicat prin impuritățile de tranziție reziduale;

— Stările legate (pămînturi rare sau impurități din prima serie de tranziție oxidate) nu dau minim de rezistivitate.

BIBLIOGRAFIE

1. *W.J. de Haas* și *G.J. Van den Berg*, Physica 3, 1936, p. 440.
2. *A.S. Craft, E.A. Kaulkner, J. Hatton* și *E.F.N. Seymour*, Phil. Mag. 44, 1953, p. 289.
3. *H.E. Rorschach* și *M.A. Herlin*, Phys. Rev. 81, 1951, p. 467.
4. *G.B. Yntema* și *C.T. Lane*, Cryog. Conf. Schenectady 1952, p. 44.
5. *L.S. Kan* și *B.G. Lazarev*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 81, 1951, p. 1027.
6. *B. Knook* și *G.J. Van den Berg*, Physica, 26, 1960, p. 505.
7. *T.H. Blewitt, R.R. Coltmann* și *J.K. Redman*, Phys. Rev. 93, 1954, p. 891.
8. *H.H. Anderson* și *M. Nielsen*, Phys. Letters 6, 1963, p. 17.
9. *D.K.C. Mac Donald*, Hand. Physik 14, 1956, p. 153 și 190.
10. *W.B. Pearson, D.M. Rimek* și *I.M. Templeton*, Phil. Mag. 4, 1959, p. 612.
11. *B. Knook, W.M. Star, H.J.M. Van Rongen* și *G.J. Van den Berg*, Physica 30, 1964, p. 1124.
12. *A.V. Gold, D.K.C. Mac Donald, W.B. Pearson* și *I.M. Templeton*, Phil. Mag. 5, 1960, p. 765.
13. *N. Bäcklund*, Proc. 10th Int. Cong. Refrigeration, Copenhaga 1959, p. 67.
14. *D.K.C. Mac Donald, W.B. Pearson* și *I.M. Templeton*, Proc. Roy. Soc. A 266, 1962, p. 161
15. *D.F. Brewer, J.W. Loram, R.J. Ford, C.E. Johnson* și *T.E. Whall*, Low. Temp. Conf., Moscow 1966, p. 413.
16. *A.N. Gerritsen* și *J.O. Linde*, Physica, 18, 1952, p. 877.
17. *A.N. Gerritsen*, Physica 23, 1957, p. 1087.
18. *A.N. Gerritsen* și *J.O. Linde*, Physica 17, 1951, p. 537 și 573.
19. *H.L. Malm* și *S.B. Woods*, Can. J. Phys. 44, 1966, p. 2293.
20. *R.W. Schmitt* și *I.S. Jacobs*, J. Phys. Chem. Solids 3, 1957, p. 324.
21. *J.S. Dugdale* și *D.K.C. Mac Donald*, Can. J. Phys. 35, 1957, p. 271.
22. *F.T. Hedgcok, D.K.C. Mac Donald* și *W.B. Pearson*, Conf. Basses Temp. Paris 1955, p. 404.
23. *R.W. Hill* și *G.R. Pickett*, Low. Temp. Conf., Moscow 1966, p. 411.
24. *A. Kjekhus* și *W.B. Pearson*, Can. J. Phys. 40, 1962, p. 98.

25. *G.J. Van den Berg*, Low. Temp. Conf., Moscow 1966, p. 405.
26. *I.S. Jacobs* și *R.W. Schmitt*, Phys. Rev. 113, 1959, p. 459.
27. *R. Tournier*. Thèse, Grenoble, 1965.
28. *G.J. Los* și *A.N. Gerritsen*, Physica 23, 1957, p. 633.
29. *E.I. Kondorski*, Low. Temp. Conf., Moscow 1966, p. 414.
30. *M.P. Sarachik*, *E. Corenzwitt* și *L.D. Longinotti*, Phys. Rev. 135 A, 1964, p. 1041.
31. *J. Kondo*, Progr. Theor. Phys. 27, 1962, p. 772 și 28, 1962, p. 846.
32. *S. Doniach*, Phys. Rev. 144, 1966, p. 382.
33. *H. Suhl*, Phys. Rev. 138 A, 1965, p. 515.
34. *Y. Nagaoka*, Phys. Rev. 138 A, 1965, p. 1112.
35. *A.A. Abrikosov*, J.E.T.F. 48, 1965, p. 990.
36. *D.J. Kim*, Phys. Rev. 146, 1966, p. 455.

REPREZENTĂRI CANTITATIVE ALE CINETICII REACȚIILOR CHIMICE SUB RADIAȚII; STUDIUL PROCESELOR DE COROZIUNE ȘI DEPUNERI RADIOACTIVE ÎN REACTORII NUCLEARI

G. IONESCU, *I.P.* București

Sub acțiunea radiațiilor, viteza de coroziune este în general mai mare, atomii ionizați sau radicalii liberi formați sub acțiunea radiațiilor avînd o reactivitate chimică mai mare decît ionii din soluțiile neiradiate; coroziunea crește mult și prin faptul că se produc o serie de defecte în rețeaua cristalină, lacune și atomi interstițiali, zone Binkemen de topice, dislocații, microfisuri etc.

Cantitatea de substanță produsă în urma unor reacții chimice sub radiații, poate fi exprimată în funcție de doza de radiații absorbită de substanțele chimice, respectiv de doza debit, făcînd diferite ipoteze asupra dependenței randamentului reacției chimice de doza absorbită, în mod analog cu ipotezele făcute asupra dependenței vitezei de reacție dX/dt, a unei reacții chimice de temperatură, de prezența cîmpurilor electromagnetice, de presiune, lumină, etc.

1. *Randamentul variază liniar cu doza absorbită.* În acest caz, numărul de atomi (respectiv masa) formați în unitatea de volum în urma reacției $A \rightarrow B$, va fi proporțional cu doza absorbită, adică:

$$X \sim D$$

Dacă notăm cu I doza debit („intensitatea radiațiilor") putem scrie: $D = I \cdot t$; conform ipotezei făcute, viteza de formare a moleculelor, X (sau de coroziune) trebuie să fie constantă, adică putem scrie* :

$$\frac{dX}{dD} = a, \text{ sau: } \quad \frac{dX}{dt} = aI \qquad X = aIt = aD$$

1b. În cazul cînd trecerea unui compus A într-un compus X, se face prin intermediul unui produs B (eventual chiar neidentificat), pu-

---

* În reacția $A \rightarrow B$, definim $\frac{C_B}{C_A}$ = rand. reacției; $\frac{dC_B}{dt}$ sau $\frac{dX}{dt}$ = viteza de reacție, etc.

tem scrie reacția sub forma : $A \rightarrow B \rightarrow X$. Pentru ecuația care devine cinetică, este indiferent dacă trecerea $B \rightarrow X$ se face tot sub acțiunea radiațiilor, sau prin procese chimice clasice. Reacția $A \rightarrow B$, ne dă :

$$B = a \cdot D - b,$$

unde avem ecuația din cazul precedent, completată cu un termen b care ține seama de descompunerea produsului B (trecerea $B \rightarrow X$ de ex.).

Ecuația de formare a produsului X, se poate scrie atunci :

$$\frac{dX}{dt} = c \cdot B\,(t) = k_1 I t - k_2 X$$

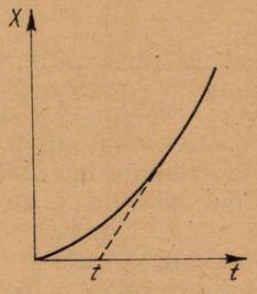


Fig. 1

unde am notat cu k_1 viteza de reacție (presupusă constantă în timp) pentru reacția $A \rightarrow B$, iar k_2 este viteza de reacție pentru reacția $B \rightarrow X$.

Soluția acestei ecuații este de forma :

$$X = \frac{k_1}{k_2^2} I\,[k_2 t - (1 - e^{-k_2 t})]$$

care este reprezentată în figura alăturată.

Intersectînd tangenta la curbă cu axa t, se obține așa numita „perioadă de inducție", t_0. Un exemplu de asemenea reacție cu aspect cuasi liniar pentru acumularea produsului, îl constituie reacția :

$$RCl \rightarrow R^+ + Cl^- ; \quad Cl^- + HOH \rightarrow Cl^- + H^+ + OH^- \rightarrow HCl + OH^-$$

(reacție care contribuie la radioliza sub radiații a apei).

2. *Randamentul reacției variază exponențial cu doza absorbită.* În acest caz, putem admite de exemplu schema de reacție :

$$A \rightleftarrows X \rightarrow Y$$

unde am presupus că reacția $A \rightleftarrows X$ poate fi și reversibilă.

Ecuațiile care descriu procesul se pot scrie sub forma :

$$\frac{dX}{dD} = \frac{1}{I} \cdot \frac{dX}{dt} = a - bX$$

unde a reprezintă viteza de formare a produsului X, iar bX este viteza de descompunere a produsului X în unitatea de timp, presupusă proporțională cu concentrația X existentă la un moment dat.

Soluția acestei ecuații (care reprezintă o soluție tipică a unei ecuații de acumulare) poate fi scrisă sub forma :

$$x = \frac{a}{b}(1 - e^{-bIt}),$$

în care exponentul depinde liniar de doza debit I.

Dacă produsul X trece în Y (printr-un proces radiochimic sau clasic), atunci putem scrie pentru produsul Y, ecuația de evoluție în timp :

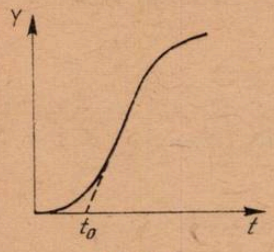


Fig 2

$$\frac{dX(t)}{dt} = K_1 \frac{a}{b}(1 - a^{bIt}) - K_2 Y$$

(unde K_1 și K_2 reprezintă două constante caracteristice ale noii reacții, așa numitele „constante ale vitezei de reacție") cu soluția :

$$Y(t) = \frac{a}{b} \frac{K_1}{K_2(K_2 - I)} [K_2 (1 - e^{-bIt}) - bI (1 - e^{-K_2 t})],$$

având aspectul din figură, adică aspectul unei curbe de acumulare, dar din nou cu o perioadă de inducție t_0.

Toate aceste reacții prezintă o puternică dependență de temperatură, (ca și de alți factori externi), dar această dependență nu a fost pusă în evidență în ecuațiile de mai sus, întrucît ne-am propus să descriem numai dependența de dozele de radiații absorbite.

Un interes deosebit prezintă însă dependența vitezei de reacție a, de concentrația c a produsului reacției, care a fost determinată pe cale empirică pentru foarte multe reacții, ca fiind de forma :

$$a = a_0 (1 - e^{-\sigma c}) + kc,$$

unde a_0 este viteza inițială a reacției, σ și k sînt constante caracteristice procesului respectiv, iar ecuația diferențială care descrie această dependență se poate scrie sub forma :

$$\frac{da}{dc} = \sigma(a_0 - a).$$

Complexitatea proceselor de coroziune face necesară și introducerea unor ecuații diferențiale de ordin mai înalt, dar cele mai multe procese de acest gen pot fi descrise cu ajutorul unor ecuații diferențiale de primul ordin, de tipul celor de mai sus.

De o deosebită importanță pentru funcționarea reactorilor nucleari este și procesul de coroziune din circuitul de răcire al acestuia. Atomii radioactivi formați se depun adeseori în conductele circuitului primar; și acest proces poate fi descris tot cu ajutorul unor ecuații diferențiale de primul ordin, pe care le vom prezenta în cele ce urmează.

Descrierea fenomenului de acumulare a sedimentelor prin coroziune sub radiația materialului activat*

1. Ecuația de acumulare a atomilor radioactivi în zona activă a unui reactor se poate scrie sub forma :

$$\frac{dN^*}{dt} = Q_a \sigma_a \Phi_t - \lambda N^* \qquad (1)$$

* Material prelucrat după o lucrare neclasificată a lab. KNOLL ATOMIC PAWER LABORATORY, primită prin corespondență de autor.

unde: N^* = numărul de nuclee radioactive dintr-un cm³ (concentrația de nuclee radioactive);
Q_a = concentrația de atomi activabili de tipul dat;
σ_a = secțiunea de acțiune cu neutroni termici a materialului;
Φ_t = fluxul de neutroni termici;
λ = constanta de dezintegrare radioactivă;
t = timpul.

Soluția ecuației este:

$$N = \frac{Q_a \sigma_a \Phi_t}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}) \tag{2}$$

2. Pentru a obține viteza cu care componentele radioactive se acumulează pe elementele de structură ale reactorului, vom admite că, la un asemenea element, depunerea este cu atît mai mare, cu cît:

a. viteza de coroziune C este mai mare (C se exprimă în g/cm² · s.)

b. raportul $\frac{A_i}{A_t}$ este mai mare, unde A_i este aria de expunere a apei transportoare în zona activă, iar A_t este aria totală a sistemului primar în care se pot produce depuneri;

c. concentrația de atomi radioactivi în apa de răcire este mai mare;

Rezultă că viteza de depunere este proporțională cu produsul: $C\frac{A_i}{A_t} \cdot N^*$, și introducînd un factor de proporționalitate q, (după unii autori $q \sim 0{,}5$) care reprezintă raportul dintre suspensiile depuse și cele existente în sistemul expus radiațiilor, putem scrie că în timpul dt, avem o depunere:

$$dN^* = qC\frac{A_i}{A_s} \cdot N^* \, dt,$$

din care se dezintegrează tot în timpul t, fracțiunea $N^* \, dt$, deci ecuația diferențială de acumulare a depunerilor radioactive (în sistemul apei primare de răcire de ex.), se poate scrie sub forma:

$$\frac{dN^*}{dt} = q\frac{CA_i}{A_s}N^* - \lambda N^* \tag{3}$$

cu soluția (pentru izotopii de viață scurtă):

$$\lambda N^* = qC\frac{A_i}{A_s}N^*(1 - e^{-\lambda t}) = qC\frac{A_i}{\lambda A_s}Q_a\sigma_a\Phi_i(1 - e^{-\lambda t}),$$

unde am admis că $N^*_\infty \simeq \frac{Q_a\sigma_a\Phi_t}{\lambda}$ este concentrația de atomi radioactivi veniți din zona activă (izotopi de viață scurtă).

(Pentru izotopii de viață scurtă, $1 - e^{-t\lambda} \to 1$, și rămîne doar termenul din fața parantezei).

Pentru izotopii de viață lungă, înlocuind soluția (2) în (3) și integrînd, obținem soluția:

$$\lambda N^* = \frac{qCA_iQ_a\sigma_a\Phi}{\lambda \cdot A_s}(1 - e^{-\lambda t} - \lambda t e^{-\lambda t})$$

cu ajutorul căreia se poate prevedea activitatea depunerilor radioactive din circuitele în contact cu zona activă.

3. În cazul în care se foloseşte un dispozitiv pentru deionizare, care să înlăture din circuitul de răcire la fiecare ciclu de trecere prin zona activă o fracţiune p din materialul radioactiv, atunci, notînd cu Φ_i fluxul de neutroni (variabil) pe fiecare perioadă (de durată t_i) a ciclului atunci fluxul mediat în timp pe un întreg ciclu va fi : $\frac{\Sigma\Phi_i \cdot t_i}{T}$, care duce la formarea în timpul dt, a unui număr* :

$$dN_1 = \frac{\Sigma\Phi_i \cdot t_i}{T} \cdot \sigma_a \cdot Q_a \cdot dt,$$ de nuclee radioative per cm^3, unde Q_a este concentraţia de nuclee activabile.

Din nuclele radioactive, se dezintegrează în timpul dt fracţiunea $dN_2 = -\lambda N^* dt$, şi este înlăturată prin deionizare fracţiunea $dN_3 = -\frac{p}{T} N^* dt$.

O altă cale de acumulare a nucleelor radioactive este activarea materialelor de structură în afara zonei active ; pentru a urmări această cale de acumulare a materialului radioactiv, vom considera că putem echivala fluxul integral total $\Sigma\Phi_s A_s$, primit de elementele de structură ce se activează în afara zonei active, cu un flux integral primit de un element aflat în zona activă ; rezultă : $\Phi_s A_s = \Phi_i \cdot A_i$, unde A_i este aria echivalentă care s-ar afla în zona activă. Prin activarea elementelor de structură se mai formează deci un număr de nuclee :

$$dN_4 = fQ_a \cdot dt = \sigma\Phi C \cdot \frac{A_i}{A_{total}} \cdot \frac{Q_a}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t})\frac{dt}{T}$$

unde A_{total} este aria totală a materialelor de structură expuse în fluxul de răcire al reactorului (vezi ec. precedentă).

Rezultă ecuaţia de acumulare a materialului radioactiv în fluxul de răcire :

$$\frac{dN^*}{dt} = \frac{\Sigma\Phi_i t_i}{T} \cdot \sigma_a Q_a - \lambda N^* - \frac{p}{T} N^* + fQ_a,$$

sau :

$$\frac{dN^*}{dt} = \left(\frac{\Sigma\Phi_i t_i}{T}\sigma_a + f\right)Q_a - \left[\frac{p}{T} + \lambda\right] N^*,$$

cu soluţia :

$$N^* = \frac{\frac{\Phi_i t_i}{T}\sigma_a + f}{\lambda + \frac{p}{T}} Q_a (1 - e^{-\lambda t}),$$

soluţie care reprezintă numărul atomilor radioactivi depuşi în circuitele zonei primare, în timpul t.

---

* Termenul $\Phi \sigma_a Q_a dt = dN$, corespunde termenului de formare din ecuaţia precedentă.

Întrucît prezentarea matematică nu înlătură necesitatea determinării pe cale experimentală a parametrilor care intervin în reacție (de tipul factorului de depunere q, vitezei de coroziune C etc.), rămîne, evident, ca toți acești parametri să fie determinați experimental.

În scopul precizării ulterioare a acestor parametrii, au fost determinate experimental concentrațiile mai multor izotopi radioactivi din apa de răcire a reactorului VVRS, folosind instalații spectrometrice gama cu scintilație și cu semiconductoare.

Datele sînt foarte dispersate, activitatea agenților de răcire amoniacali (cazul centralei Beloiarsk) fiind însă cu circa 2 ordine de mărime mai mică decît activitatea apei obișnuite de răcire. Evident, activitatea (concentrația) izotopului radioactiv în agentul de răcire depinde de foarte mulți factori, ca de exemplu : tipul și natura fluidului de răcire, compoziția chimică a acestuia, dispozitivele pentru purificarea apei prevăzute, (locuri de dionizare, etc.) așa încît, de fapt, activitățile specifice obținute experimental nu pot fi comparate direct între ele.

În ultimul timp, au fost puse la punct mai multe modele matematice pentru studiul coroziunii sub radiații cu ajutorul unor mașini de calcul electronice, determinîndu-se totodată și experimental concentrația produselor de coroziune.

În concluzie, în prezent se face simțită necesitatea studierii tot mai precise a procesului de coroziune sub radiații în reactori nucleari, atît experimental cît și teoretic ; în lucrararea de față ne-am propus să prezentăm în linii mari rezultatele obținute pînă în prezent și să arătăm care sînt modelele matematice folosite pentru studiul procesului de coroziune.

— Material prezentat la Simpozionul SSFC din aprilie 1970 la Cluj.

INTERPRETAREA PROBABILISTĂ A MĂRIMILOR LUCRU MECANIC ȘI CANTITATE DE CĂLDURĂ.

Conf. univ. Dr. *D. MILCOVEANU*

În cadrul mecanicii clasice noțiunea de lucru mecanic se bazează pe definiția forței care trebuie înmulțită cu deplasarea efectuată în urma acțiunii acesteia. După cum știm definiția forței, egală cu variația impulsului raportată la unitatea de timp, a fost dată de Isaac Newton (1643—1727) în celebra sa lucrare : „Psilosophie naturalis principia matematica" care a văzut lumina tiparului în 1687.

Noțiunea de cantitate de căldură s-a introdus încă din sec. XVIII și aceasta era considerată ca un flux ipotetic, care trebuia furnizat, de

exemplu, unei anumite mase de lichid, pentru a-i ridica temperatura cu o anumită valoare. A urmat definirea caloriei și s-au construit sistemele de unități de măsură : C.G. S-calorific și M.K.S.-calorific.

De abia la mijlocul sec. XIX cantitatea de căldură a început să fie considerată ca o formă de energie.

Ca mai toate marile descoperiri din știință, principiul echivalenței între căldură și lucrul mecanic, a fost enunțat la timpul său fără înțelegere prealabilă, aproape în același timp, de către savanți aparținînd unor naționalități diferite.

Primul enunț corect a fost dat între 1824 și 1832 de Sadi Carnot (1796—1832), care, în „Memoriile" sale retipărite în 1879 se exprima astfel : „Căldura nu este altceva decît putere motrice sau mai degrabă mișcarea care a schimbat de aspect. Peste tot unde este distrugere de forță motrice, va exista în același timp producere de căldură în cantitate riguros proporțională cu cantitatea de forță motrice distrusă, și reciproc".

Între anii 1839 și 1850 s-au succedat lucrările teoretice și experimentale ale lui Robert Mayer (1814—1878), James Prescott Joule (1818—1889) și Herman V. Helmholtz (1821—1894).

Robert Mayer care era de profesiune medic, în enunțul principiului echivalenței se preocupa de buna funcționare a „mașinii umane", semnalînd relația care trebuie să existe între lucrul mecanic efectuat și alimentele consumate și considerate de el ca un veritabil combustibil. Revista de Chimie : „Liebinger Annalen", a fost prima care și-a însușit și a publicat în 1842 ideile lui Robert Mayer. El a fost împiedicat să meargă pînă la capătul descoperirii sale din cauza insuficientelor cunoștințe de matematici.

James Joule prin cele două publicații ale sale din : „Philosophical Magazine", prima în 1846 și cea de a doua în 1848 și intitulată : „On the mechanical Equivalent of Heat", în care descrie celebrul experiment efectuat cu ajutorul calorimetrului și al grupului de palete din cupru care se rotesc în interiorul acestuia, și dă valoarea 428,9 kgf · m/kcal, a realizat marea sinteză și a plasat echivalența dintre căldură și lucrul mecanic printre principiile fundamentale ale termodinamicii.

În sfîrșit Herman V. Helmholtz în cunoscuta sa lucrare : „Ueber die Erhaltung der Kraft" publicată în 1850 prezintă sub aspectul conservării energiei, principiul echivalenței.

În anexa care însoțește această lucrare, sînt prezentate în ordine istorică, principalele determinări ale valorii echivalentului mecanic al caloriei.

Principiul echivalenței, denumit și primul principiu al termodinamicii, stă la baza construcției sistemelor de unități de măsură MKSA și SI care consideră joul-ul unitate de măsură atît pentru căldură cît și pentru lucru mecanic sau orice altă formă de energie.

Să privim acum problema și de pe poziția unor concepții moderne care își fac drum în prezent în știință, amintind totuși că Lavoisier (1743—1794), a fost primul care a emis ideea originii cinetice a căldurii.

Concepțiile moderne la care ne referim sînt legile statistice, folosite în ultima vreme pentru studiul și interpretarea fizică a fenomenelor din natură.

Încă din 1954, Max Born [1] la conferința premiului Nobel, a cerut : „formularea în mod statistic a mecanicii obișnuite însăși" iar A. Lande [2] a afirmat că : „fizica modernă a părăsit cu regret determinismul în favoarea legilor statistice". Aceeași concepție de introducere a legilor statistice la studiul fenomenelor din natură este promovată cu multă perse-

verență și de autorii sovietici S.V. Vonsowski și C.A. Kursanov [3] precum și de C.T. Meakisev [4].

În sensul stabilirii unor legi statistice să considerăm un recipient conținînd N particule care în mișcarea lor se ciocnesc de pereții recipientului cedîndu-i un impuls și prin urmare realizînd o presiune, respectiv un lucru mecanic în cazul modificării volumului recipientului. Vom admite că particulele care constituiesc sistemul nu schimbă energie cu mediul exterior și nici nu interacționează între ele.

Din cele N particule : N_1 efectuează lucrul mecanic elementar $\mathrm{d}L_1$, N_2 lucrul mecanic elementar $\mathrm{d}L_2$ ș.a.m.d., astfel încît se poate defini un lucru mecanic elementar mediu statistic $\mathrm{d}L_{med}$:

$$N\mathrm{d}L_{med} = \sum_i N_i \mathrm{d}L_i$$

Este evidentă și relația :

$$N = \sum_i N_i$$

Ținînd seama că lucrul mecanic exterior nu poate fi realizat decît în dauna energiei particulelor, adică :

$$\mathrm{d}L_i = -\,\mathrm{d}E_i$$

rezultă expresia următoare pentru lucrul mecanic elementar mediu :

$$\mathrm{d}L_{med} = -\sum_i \frac{N_i}{N}\,\mathrm{d}E_i$$

Conform noțiunilor de bază din fizica statistică, pentru un număr N, mare de particule, raportul N_i/N reprezintă probabilitatea de a afla sistemul de particule în starea energetică E_i. Dacă notăm cu w_{E_i} această probabilitate, relația de mai sus poate fi scrisă sub forma :

$$\mathrm{d}L_{med} = -\sum w_{E_i} \cdot \mathrm{d}E_i \qquad (1)$$

Aceasta este expresia statistică relativă la lucrul mecanic elementar mediu efectuat de sistem în exterior.

Legea statistică (1) are o profundă semnificație fizică pe care o vom descrie în felul următor : lucrul mecanic mediu elementar $\mathrm{d}L_{med}$, efectuat de particule asupra mediului exterior, se calculează considerînd că probabilitățile w_{E_i}, corespunzătoare diferitelor nivele energetice, rămîn neschimbate în cursul procesului și că numai energiile nivelelor variază cu cantități $\mathrm{d}E_i$ corespunzătoare lucrului mecanic realizat în exterior sau efectuat din exterior asupra particulelor.

În fig. 1 este schematizat acest proces mecanic, despre care mai putem spune : după efectuarea lucrului mecanic exterior se produce

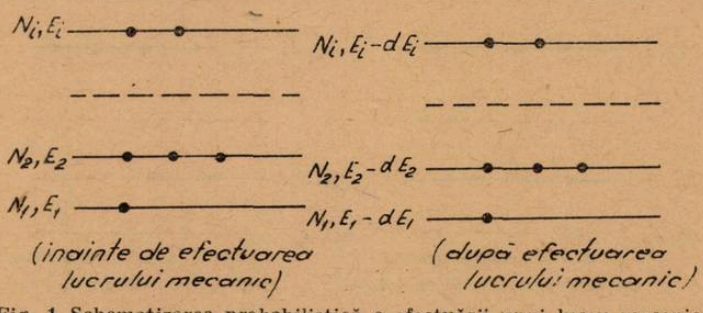


Fig. 1 Schematizarea probabilistică a efectuării unui lucru mecanic.

o reajustare a energiei nivelelor, populațiile acestora rămînînd neschimbate.

Să trecem acum la studiul mărimii cantitate de căldură.

Ipoteza fundamentală a termodinamicii statistice este că energia medie statistică E_{med} a unui sistem calculată după metodele statisticii matematice, adică :

$$E_{med} = \sum_i E_i \cdot w_{E_i}$$

în care w_{E_i} este aceeași probabilitate de a găsi sistemul în starea energetică E_i — este identică cu energia internă U în sens termodinamic clasic, deci :

$$E_{med} \equiv U$$

Putem scrie atunci relația :

$$U = \sum_i E_i \cdot w_{E_i}$$

care diferențiată ia forma :

$$\mathrm{d}U = \sum_i E_i \, \mathrm{d}w_{E_i} + \sum_i w_{E_i} \cdot \mathrm{d}E_i$$

și înlocuind ultima sumă cu $-\mathrm{d}L_{med}$, rezultă :

$$\sum_i E_i \, \mathrm{d}w_{E_i} = \mathrm{d}U + \mathrm{d}L_{med}.$$

care reprezintă chiar exprimarea primului principiu al termodinamicii, ceea ce ne permite să scriem relația :

$$\mathrm{d}Q = \sum_i E_i \, \mathrm{d}w_{E_i} \qquad (2)$$

Aceasta este expresia statistică relativă la căldura elementară primită sau cedată de sistem în exterior.

Legea statistică (2) are de asemenea o profundă semnificație fizică pe care o vom formula în felul următor : odată cu primirea sau cedarea de căldură $\mathrm{d}Q$, variază corespunzător probabilitățile w_{E_i} relative la diferitele nivele energetice, energiile acestora E_i, rămînînd neschimbate.

În fig. 2 este schematizat acest proces termic care mai poate fi descris astfel : după primirea sau cedarea de căldură, se produce o reajustare

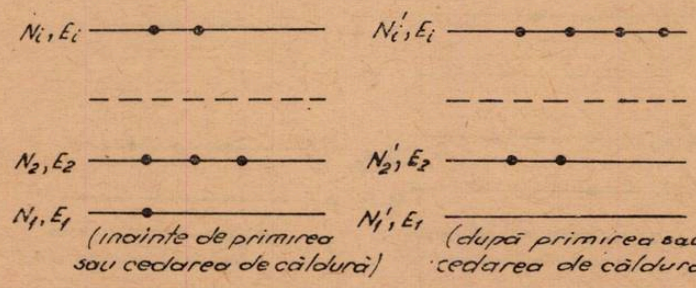


Fig. 2 Schematizarea probabilistică a primirii sau cedării de căldură.

a particulelor constituind sistemul, în sensul modificării populațiilor nivelelor, energiile acestora (nivele) rămînînd neschimbate.

În expresiile (1) și (2) probabilitatea w_{E_i} de a afla sistemul în starea energetică E_i, este dată de cunoscuta repartiție a lui I.W. Gibbs (1839—1903), [5, 6].

Dacă parametri externi considerați în cele două procese elementare studiate, variază foarte încet, acestea pot fi considerate cvasi-statice și deci reversibile.

Considerarea legilor statistice (1) și (2) ne conduce în mod evident la concluzia că în viitorul mai apropiat sau mai îndepărtat, cînd noul tip de legi statistice va fi generalizat pentru studiul fenomenelor naturii, vor trebui să fie diferențiate cele două procese fizice, și în consecință va trebui definită o unitate de măsură pentru lucrul mecanic și o alta pentru cantitatea de căldură.

ANEXA

Principalele determinări experimentale ale echivalentului mecanic al caloriei

Metoda	Experimentator	Anul	Rezultatul
Frecarea apei în tuburi	Joule	1843	424,6 kgfm/kcal
Expansiunea aerului	Joule	1845	437,8 ,,
Scurgerea sub presiune	Joule	1845	422,4 ,,
Frecarea apei	Hirn	1858	432 ,,
Forjarea (șoc) metalelor	Hirn	1858	425 ,,
Scurgerea sub presiune	Hirn	1858	433 ,,
Trefilarea firelor de argint	Edlund	1865	433,6 ,,
Trefilarea firelor de cupru	Edlund	1865	430,1 ,,
Trefilarea firelor de alamă	Edlund	1865	428,3 ,,
Încălzirea unei rezistențe străbătute de un curent electric	Joule	1867	429,5 ,,
Frecarea metalelor	Puluj	1876	426,6 ,,
Încălzirea unei reziszențe străbătute de un curent electric	Weber	1878	428,15 ,,
Idem	Dietrici	1889	432 ,,
Idem	Griffith	1892	427,6 ,,
Metode mecanico-electrice	Miculescu	1892	4 192 j/cal
Metode mecanice	Reynolds	1897	4,181 ,,
Metode electrice	Schuster	1898	4,196 ,,
Idem	Callendar	1900	4 186 ,,
Încălzirea unei rezistențe străbătute de un curent electric	Bonsfield	1912	4,1791 ,,

BIBLIOGRAFIE

1). *Born M.*; 1955; L'interpretation statistique de la mecanique cuantique (conferință Nobel, 1954); Journal de Physique, Tome 16, Nr. 10, oct. 1955.

2). *Lande A.*; 1954; Quantum Indeterminacy a Consequence of Cause Effect Continuity; Dialectica vol. 8, Nr. 3, 1954

3). *Vonsowski S.V.*; și *Kursanov G.A.*; 1957; Despre legătura dintre legile dinamice și cele statistice în fenomenele atomice (în l. rusă); Vestnik AN, SSSR, Nr. 4, 1957.

4). *Meakisev G.I.*; 1958; Relația dintre legile dinamice și cele statistice și mecanica cuantică (în l. rusă); Probleme de filozofie, Nr. 6, 1958.

5). *Zăgănescu M.*; 1958; Elemente de fizică statistică; Litograf. Învățămîntului Timișoara, 1958.

6). *Milcoveanu D.*; 1969; Curs de Fizică. Elemente de Fizică statistică; Lotigrafia I.M. Petroșani, 1969.

ELEMENTE DE TEHNOLOGIE A PROGRAMĂRII (III)

Prof. *EUGEN NOVICICOV* Bucureşti.

VI. Structurarea materiei.

După ce s-a ales subiectul de programat, după ce s-a reîmprospătat contextul pedagogic, după ce s-au obţinut date cu privire la colectivul de elevi cărora li se va adresa programa, după definirea obiectivelor şi elaborarea testului de eficacitate al programei, deci numai după ce s-au parcurs toate aceste etape, se poate trece la prima fază de elaborare a programei.

Deşi punctul de plecare, după cum am văzut mai sus, îl reprezintă manualul, totuşi aceasta nu înseamnă că elaborarea programei se reduce la a lua un manual şi a-l împărţi în secvenţe mici, adăugînd întrebări sau lăsînd spaţii libere pentru completat. Nu se poate face acest lucru în primul rînd pentru că manualele, deşi prezintă materia respectivă, nu vizează obiective identice cu materialele programate. Folosirea lui în clasă sau în afara ei este însoţită de activitatea profesorului, care rezolvă multe probleme pe care manualul ca atare nu le poate soluţiona. În afară de aceasta, într-o programă, ideile pot fi prezentate în raport cu obiectivele fixate într-o ordine complet diferită de cea existentă în manual.

Nu este inutil să mai subliniem încă o dată că, în timp ce manualul tradiţional reprezintă o lucrare de referinţă (cuprinzînd deobicei, prezentarea materiei pînă la adîncimea prevăzută de programele analitice), manualul programat, programa, îşi propune nu numai prezentarea materiei respective, ci şi organizarea proceselor prin care acest conţinut poate deveni un bun al elevului.

Cîteva recomandări generale : Davies consideră că pentru o bună organizare a materiei este necesar ca fiecare element al informaţiei să fie analizat în raport cu obiectivele propuse : materia care se găseşte în afara parametrilor respectivi trebuie exclusă. După ce se face o astfel de analiză a tuturor componentelor, se aplică un sistem de priorităţi ca în figura următoare :

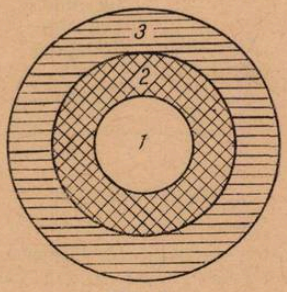


Fig. 1

Fiecare idee se clasifică drept : fapt pe care elevul îl poate şti (3), fapt pe care elevul trebuie să-l ştie (2) şi fapt pe care elevul este obligat să-l ştie (1).

Clasificîndu-şi elementele materiei în ordinea priorităţii, programatorul îşi organizează (eventual cu unele completări) acest ansamblu într-o programă logică, bazîndu-se pe experienţa lui, şi încercînd să o pri-

vească cu ochii elevului. Totodată Davies menţionează că este util ca programatorul să-şi reamintească următoarele reguli de pe urma cărora poate profita :

— să meargă de la cunoscut la necunoscut ;
— să meargă de la simplu la complex ;
— de la concret la abstract ;
— de la observaţie la raţionament ;
— de la o privire generală la o analiză detailată.

La stagiile de pregătire a programatorilor din U.S. Air Force, programatorii învaţă să-şi organizeze materia urmărind cinci nivele de retenţie, pe care ei doresc să le obţină la elevi.

a) *Expunerea simplă* : elevul citeşte informaţia, dar nu i se pune nici un fel de întrebare în legătură cu ea.

b) *Recunoaşterea* : Elevul trebuie să ştie să recunoască forma unei informaţii şi să facă o discriminare simplă între două informaţii. De exemplu „dintre cele două ecuaţii date : $y = ax + b$ şi $y = ax^2 + bx + c$, care este ecuaţia unei drepte ?"

c) *Redarea simplă* : elevul trebuie să răspundă la o întrebare, să dea o definiţie, etc., cu cuvintele lui proprii.

b) *Redarea completă* : elevul trebuie să răspundă folosind termenii în care a primit informaţia respectivă, adică el trebuie să reproducă exact definiţiile, formulele etc.

e) *Conceptualizarea* : elevul trebuie să reconstituie o noţiune cu termenii ei şi să facă aplicarea respectivă.

Am trecut pînă acum prin etapa de pregătire a elementelor necesare pentru programarea propriu-zisă. În continuare vom discuta cîteva metode de structurare a materiei în vederea elaborării programei.

Urmînd, cel puţin în aparenţă, calea de la simplu la complex, vom începe cu aşa numita abordare programatică, urmînd apoi sistemul *RULEG* structurarea prin analiza pe nivele, şi matricea Davies.

A. *Abordarea programatică*

Abordarea programatică reprezintă rezultatul experienţei de început a multor specialişti atraşi de programare.

Această metodă constă în aranjarea într-o ordine logică a elementelor şi operaţiilor pe care elevul va trebui să le cunoască şi să opereze cu ele la sfîrşitul programei. În această aranjare programatorul va trebui să poată face o precisă diferenţiere între concept şi regulă. Conceptul reprezintă o noţiune generală ca de exemplu : dilatarea corpurilor. Pentru stabilirea unui concept vor fi necesare de obicei mai multe reguli, fiecare dintre ele trebuind să rezolve o singură relaţie între doi termeni.

Practic, programatorul va trebui, pe de o parte, să identifice regulile respective, şi pe de altă parte, să aranjeze regulile într-o anumită succesiune.

La acestea se vor adăuga informaţii amănunţite care să explice şi să menţioneze maniera de atingere a obiectivelor. Gavini recomandă alcă-

tuirea unei liste de termeni, de obiecte, de materiale, pe care elevul le va întîlni în programă pentru prima dată, precum și de tot ceea ce va fi necesar să fie încorporat în respectiva programă.

Se va urmări ca fiecare regulă să aibă un element comun cu regulile adiacente în așa fel încît să se poată obține o înlănțuire strînsă între regulile respective. Modul acesta de abordare a elaborării programei este însă destul de neprecis lăsînd programatorului libertatea de acțiune, libertate care în majoritatea covîrșitoare a cazurilor este în defavoarea lui.

B. *Sistemul RULEG.*

Ipoteza conform căreia materia ce trebuie programată este formată fie din principii și abstracțiuni, fie din exemple sau cazuri speciale ale acestor abstracțiuni, i-a condus pe Home și Glaser la elaborarea tipului de programă cunoscut sub numele de *RULEG* (rule, de la rules-reguli, și eg de la exemple).

Etapele de pregătire pe care le-am descris mai sus rămîn valabile și pentru acest tip de porgramare.

Pentru a organiza materia după acest sistem, se redactează o listă de reguli și o a doua listă de exemple pentru fiecare regulă. Apoi se construiește o matrice de reguli, cu reprezentarea grafică a relațiilor dintre reguli. Această matrice este un aranjament de linii formînd patrate ordonate în șiruri și coloane ca în exemplele ce urmează :

Raport	*RU* 1	*RU* 2	*RU* 3
RU 1	Definiția lui *RU* 1 (1)	*RU* 2 raportat la *RU* 1 (4)	*RU* 3 raportat la *RU* 1 (7)
RU 2	*RU* 1 raportat la *RU* 2 (5)	Definiția lui *RU* 2 (2)	*RU* 3 raportat la *RU* 2 (9)
RU 3	*RU* 1 raportat la *RU* 3 (6)	*RU* 2 raportat la *RU* 3 (8)	Definiția lui *RU* 3 (3)

Regulile (*RU*) sînt apoi introduse atît în linia de sus cît și în coloana din stînga. Celulele diagonale sînt folosite pentru a exprima raportul dintre Reguli (*RUs*). O matrice separată este recomandată pentru fiecare serie de raporturi ce trebuie stabilită.

Astfel o matrice poate prezenta asemănări între (*RUs*) alta diferențele lor etc. Scopul matricei este de a standardiza aranjamentul (modul de dispunere), pentru a fi posibilă explorarea sistematică a raporturilor fundamentale între matricele ce trebuie programate.

Se asamblează *RU*-urile și *EG*-urile în sevcențe. Această operație este specificată în mod detailat în cadrul sistemului și sînt date un număr de reguli de procedură. În general, este acceptată metoda denumită de „estompare" sau „dispoziție". Structura recomandată pentru secvența de început : $RU + EG + \widetilde{EG}$

$\widetilde{EG}$-ul (cu tildă) înseamnă un exemplu incomplet. Recomandarea generală este : o regulă, combinată cu un exemplu complet și cu un exemplu incomplet, să fie folosită ca teză de început, ca teză utilizată ca punct de plecare. Regula este întîi expusă, apoi se dă un exemplu complet și

apoi un exemplu incomplet, pe care elevul trebuie să-l completeze. Ca structură, se recomandă următoarele tipuri de secvențe :

		Observațiuni
1	$RU+EG+\widetilde{EG}$	Cea mai bună ca punct de plecare
2	$RU+RU$	Bună pentru a atrage atenția asupra cuvintelor tehnice din *RU*
3	$RU+\widetilde{EG}$	Începutul retragerii suportului sau elementului de susținere (de sprijin) al stimulului
4	$EG+\widetilde{RU}$	
5	$\widetilde{RU}_1+\widetilde{RU}_2$	Compararea a două *RU*-uri
6	EG_1+EG_2	
7	$\widetilde{\widetilde{EG}}$	Tilda dublă înseamnă un exemplu foarte incomplet, bun ca teză de verificare la sfîrșit
8	$\widetilde{\widetilde{RU}}$	Ex : „Prima lege a lui Newton a fost . . . . . ”
9	$\overline{EG}$	O linie deasupra lui *EG* înseamnă „negativ”. Autorii consideră că un exemplu negativ e uneori util

Se adună, se asamblează secvențele într-o programă.

Un exemplu de programă elaborată în sistemul RULEG*

$ru+\widetilde{eg}$	1) A „emite” lumină înseamnă „a emana” lumină Soarele, un tub fluorescent și o torță au caracteristica comună că ele toate emană sau . . . . . lumină (emit)
$\widetilde{eg}$	2) Un licurici și un bec electric sînt identice prin faptul că ambii răspîndesc sau . . . . . lumină (emit)
$ru+\widetilde{eg}$	3) Orice obiect ce emană lumină, pentru că este fierbinte, se numește sursă incandescentă de lumină. Astfel, flacăra unei lumînări și soarele sînt asemănătoare deoarece ambele sînt surse . . . . . de lumină (incandescente)
$\widetilde{eg}$	4) Cînd un fierar încălzește o bară de fier pînă ce radiază și emite lumină, bara de fier a devenit o sursă . . . . . de lumină (incandescentă)
$\overline{eg}$	5) Un tub de neon emite lumină dar rămîne rece. Spre deosebire de becul electric obișnuit, el nu este deci . . . . . de lumină (sursă incandescentă)
ru	6) Un obiect se numește incandescent cînd . . . . . . (emite lumină fiindcă este fierbinte)

* După Home și Glaser, 1959.

ru+ru	7) Un bec electric produce lumină cînd sîrma subțire din interiorul becului, denumită în termeni tehnici filament, este încălzită pînă la incandescență. Aceasta înseamnă că sîrma subțire sau . . . . . trebuie să depășească o temperatură de aproximativ . . . . . Celsius pentru a emite lumină (filament) ; (800°)
$\widetilde{eg}$	8) Într-un bec electric, cînd un curent electric este trecut prin sîrma subțire sau . . . . . , ea devine . . . . . , deoarece este încălzită la o temperatură peste 800° Celsius (filament ; incandescentă)
ru+eg $\widetilde{ru}$	9) Cu cît devine mai fierbinte o sursă incandescentă cu atît mai mare este cantitatea de lumină pe care o emite. De exemplu, un obiect încălzit la 900° Celsius va emite mai multă lumină decît același obiect încălzit la 800° Celsius deoarece . . . . . de lumină emisă depinde de . . obiectului (cantitatea ; temperatura)
$\widetilde{eg}$	10) O baterie aproape „consumată" dintr-o lanternă produce numai o lumină slabă în bec, deoarece filamentul nu reușește să devină destul de . . . . . pentru a produce mai multă lumină (fierbinte sau încălzit)
$\widetilde{ru}$	11) O sursă incandescentă de lumină poate fi făcută neincandescentă prin răcirea ei, deoarece, cantitatea de lumină emisă depinde de . . . . . sursei (temperatura)
ru+$\widetilde{eg}$	12) Culoarea luminii pe care o emite un obiect incandescent se modifică de la roșu la alb pe măsură ce temperatura obiectului crește. Astfel, cînd un fierar încălzește o bucată de fier, ea întîi strălucește în . . . . . (culoare) și apoi pe măsură ce se înfierbîntă mai mult, devine . . . . . . (roșu ; albă)
$\widetilde{eg}$	13) O baterie slabă produce numai o lumină . . . . . , ștearsă, în filamentul becului, și această lumină slabă este emisă deoarece . . . . . filamentului este relativ redusă (roșie ; temperatura)
$\widetilde{\widetilde{ru}}$	14) Atît . . . . . cît și . . . . . luminii emise de un obiect incandescent depinde de temperatură (cantitatea ; culoarea)
ru+$\widetilde{eg}$	15) În „emiterea luminii", un obiect se modifică sau, din punct de vedere tehnic, „preschimbă" un tip de energie în altul. De exemplu, într-o lanternă, ... electrică furnizată de baterie este transformată sau . . . . . în căldură și lumină (energia ; preschimbată, convertită)
$\widetilde{eg}$	16) Lumina dintr-o flacără de luminare provine din . . . . . eliberată prin modificări chimice produse în timp ce luminarea arde (energia)
$\widetilde{eg}$	17) Cineva „aprinde" un bec cu lumină incandescentă prin închiderea unui comutator astfel că energia . . . . . poate fi preschimbată în . . . . . și . . . . . (electrică ; căldură ; lumină)

$\widetilde{eg}$	18) Fitilul fierbinte al unei lumînări aprinse eliberează bucăţi mici de particule de carbon. Aceste . . . . . sînt încălzite pînă la incandescenţă, astfel încît noi ştim că temperatura lor trebuie să depăşească . . . . . (particule ; 800° Celsius)
$\widetilde{eg}$	19) Orice obiect incandescent poate fi făcut neincandescent prin răcirea lui sub 800° Celsius. De exemplu, dacă cineva introduce o bucată de metal în flacăra unei lumînări, ... de carbon vor fi . . . . . sub temperatura de incandescenţă, şi se vor depune pe metal sub formă de particule de funingine (particulele ; răcite)
$\widetilde{eg}$	20) Fumul unei lumînări este format din particule de carbon ce nu au ars şi care sînt răcite sub temperatura . . . . . ., după ce ele au părăsit căldura flăcării (800° Celsius)

TIMPUL FIZIC ESTE UN MODEL DE TIMP

Prof. *IUNIAN CHELU* Giurgiu

Timpul, în sens filozofic, este categoria care desemnează una din formele fundamentale de existenţă a materiei. Conţinutul ei rezultă în urma generalizării formelor particulare de manifestare a relaţiilor dintre obiectele lumii materialè şi anume relaţiile de simultaneitate şi succesiune. Recunoaşterea faptului că orice sistem material, la orice nivel de organizare s-ar afla, este într-o permanentă mişcare, transformare şi că acest proces are loc simultan cu un altul, înaintea sau în urma lui, constituie miezul categoriei de timp. Timpul nu se poate găsi ca atare în lume, în stare pură, întrucît el este o esenţă a relaţiilor şi nu un fenomen, dar se găseşte din acest motiv peste tot. De aici rezultă că putem alege orice proces, în orice formă concretă s-ar afla, drept model de ceasornic în raport cu care vom stabili relaţia de simultaneitate şi succesiune cu toate celelalte procese. Din momentul acestei alegeri timpul este o relaţie între acest ceasornic şi procesul dat şi nu o relaţie în general ; timpul s-a „concretizat", a devenit timp ştiinţific. Timpul astfel construit este deci un model ştiinţific al celui filozofic şi nu timpul însuşi, iar descrierile făcute cu ajutorul lui sînt limitate, ca orice descriere făcută cu modele.

În cele ce urmează încerc să prezint aceste neajunsuri ale descrierii temporale a realităţii prin prisma metodologiei modelării.

Mai întîi trebuie stabilit că o descriere temporală constă în asocierea fiecărei stări a sistemului material aflat în studiu cu o stare a modeluluiceas. Această operaţie constă deci în stabilirea unei relaţii între elementele celor două mulţimi de stări ale sistemelor, în aplicarea unei mulţimi pe cealaltă.

Dacă este posibilă sau nu această operaţie, se poate înţelege de-abia atunci cînd se ia în considerare faptul că mulţimea de stări a sistemuluiceas este o mulţime ordonabilă. Aceasta înseamnă că fiecărei stări a cea-

sornicului i se poate asocia un număr din mulțimea numerelor reale; că s-a definit o scară de măsurare, adică o stare origine, un criteriu de stabilire a susscesiunii stărilor și o unitate de măsură a „distanței" dintre ele. În aceste condiții, la stabilirea unei relații temporale apar diferite dificultăți legate, fie de natura procesului cercetat fie, de modalitatea de stabilire a acestei relații. Prima dificultate care se profilează și care nu este de loc ușor de învins constă în imposibilitatea de a defini exact starea sistemului. În această situație sînt, pentru a lua ca exemplu, sistemele biologice, sau sistemele a căror formă de mișcare specifică este de natură psihică, sau cele a căror formă de mișcare specifică este mișcarea socială. Imposibilitatea rezolvării acestei probleme trebuie înțeleasă în sensul că pentru a defini astfel de stări avem nevoie fie, de un număr foarte mare de parametri fie că, parametrii de stare caracteristici lor nu sînt încă cunoscuți.

În aceste condiții se renunță la o astfel de încercare și se postulează existența stărilor și a succesiuni lor în raport cu ceasul și ne mulțumim să alegem din această mulțime doar starea inițială pe care o descriem (în lipsa unei definiții exacte), stare pe care o corelăm cu cea a ceasornicului. Așa se ajunge să se spună că o ființă s-a născut la o anumită dată și a murit la o altă dată. Nașterea și moartea fiind stări cu o oarecare proeminență în mulțimea de stări a sistemului și deci ușor de descris și de stabilit relația temporală. Între aceste două stări dacă este nevoie vom proceda la fel, prin descriere. Din cele de mai sus rezultă clar că o afirmație ca: „această ființă a trăit 100 de ani" este virtualmente făcută, dată fiind dificultatea semnalată mai sus.

O altă limită a descrierii temporale cu un ceasornic definit ca mai sus, folosind deci modelul științific de timp, a fost semnalată de Einstein cu ocazia construirii teoriei relativității. Această lipsă a modelului clasic de timp ține, de data aceasta, de mecanismul de stabilire a simultaneității fenomenelor. Reexaminînd noțiunea de simultaneitate, Einstein a ajuns la concluzia că singura cale pe care se poate defini fizic simultaneitatea a două evenimente care au loc în puncte diferite ale spațiului, este folosirea unui semnal care să străbată distanța dintre ele și care să poarte informația privind simultaneitatea lor.

Dat fiind faptul că transmiterea acestei informații nu poate fi făcută instantaneu ci cu o viteză finită, fie ea chiar viteza luminii, simultaneitatea va depinde de viteza acestui semnal ales precum și de poziția în spațiul în care se stabilește.

Einstein a imaginat niște experiențe mintale pentru a evidenția clar dependența sincronismului de natura semnalului care transmite informația și de sistemul de referință din care se stabilește sincronismul. Așa dar limita observată de Einstein la modelul clasic de timp provenea din faptul că nu se definise încă modalitatea de stabilire a simultaneității, sau mai precis că se subînțelesese utilizarea unui semnal cu viteză infinită la transmiterea informației.

Reconsiderarea acestor fapte a dus la apariția unui alt model de timp științific, model a cărei teorie a revoluționat complet gîndirea clasică. Cu ajutorul noului model s-a realizat unitatea spațio-temporală, unitate evidentă din punct de vedere filozofic, dar neconstruită științific pînă la el. Aceasta este marea realizare la care a dus extinderea limitelor vechiului model de timp.

O altă defecțiune a descrierii temporale cu mijloace clasice, defecțiune care scoate în evidență o nouă limită a modelului de timp cu care ne-am obișnuit să operăm, a fost pusă în evidență prin cercetările proceselor care se petrec la nivelul atomic de organizare a materiei.

Datorită lui Planck știm astăzi că un sistem atomic nu se poate afla în orice stare, ci numai într-o mulțime de stări discrete; că între două stări succesive ale sistemului alta nu este posibilă. Încercarea de a descrie un astfel de sistem cu ajutorul timpului de mai sus, fie chiar și cel din concepția lui Einstein, nu se poate realiza cu ușurință, pentru că în timp ce modelul-ceas trece printr-un lanț continuu de stări, cel atomic trece printr-un lanț discret. Acest neajuns se datorește, de data aceasta, faptului că natura celor două procese care se compară este ireductibilă una la alta. Dacă am alege un alt proces, tot de aceeași natură cu el pe care vrem să-l descriem drept ceasornic, cu alte cuvinte dacă ne-am integra total în această lume cuantică, atunci fiecărei stări a sistemului i-am putea ataşa o stare a ceasornicului și descrierea temporală a sistemelor cuantice n-ar mai apărea de loc discontinuă. Așa dar discontinuitatea lumii la un anumit nivel de organizare nu are sens decît în raport cu continuitatea ei la alt nivel. Se realizează aici unitatea dintre cele două forme de existență a materiei, forme de neconceput izolat.

O altă direcție pe care se încearcă astăzi extinderea modelului științific de timp este „simetria inversării" lui.

Dată fiind unitatea spațio-temporală și descoperirea simetriei fenomenelor fizice în ceea ce privește reflexia în spațiu, e normal să presupunem și inversarea timpului. Inversarea timpului implică desfășurarea tuturor mișcărilor în sens contrar, inversare care nu modifică caracterul fizic al sistemului care suportă o astfel de mișcare. Nu există, pînă în prezent, dovezi că această inversare n-ar exista, deși ea contrazice multe dintre legitățile dezvoltării materiei în universul cunoscut nouă astăzi.

Și în sfîrșit, o ultimă problemă care atrage după sine reconsiderarea modelului de timp dintr-un unghi foarte interesant este problema „cuantei de timp".

Ea a apărut ca urmare a observării modului în care se manifestă discontinuitatea interacțiunilor la nivelul microparticulelor, în efectele de transformare a acestora. Particulele elementare se comportă în toate interacțiunile cunoscute ca un întreg unitar. În procesul transformării lor, ele trec în alte forme în mod discret și în întregime, nu pe părți, iar particulele secundare nu sînt preexistente în cele primare, ci apar în urma acestor transformări. Noțiunea de sistem în sensul întrebuințat pînă acum, nu mai are sens în fața lor pentru că acestea nu au părți. Prin sistem înțelegem astăzi acea formațiune materială a cărei energie de legătură este mai mică decît energia corespunzătoare masei sale de repaus. Aceste sisteme se descompun, așa cum arată experiența, atunci cînd în urma excitării, energia absorbită a atins o valoare cel puțin egală cu cea de legătură între părțile componente. Luînd această caracterizare drept o definiție a noțiunii de sistem material, și observînd că particulele elementare nu se dezintegrează nici chiar cînd energia acțiunii exterioare depășește energia proprie (corespunzătoare masei lor de repaus), ajungem la concluzia că particulele elementare nu pot fi considerate sisteme, ca cele clasice. Ca exemplu putem lua electronul a cărui energie proprie este $0{,}5 \cdot 10^6$ eV și care sub acțiunea cuantelor cu o valoare de 10^8 eV nu se dezintegrează, ci se transformă în alte microparticule. Această caracte-

ristică a interacțiunilor la nivelul microparticulelor mai este însoțită și de faptul că dimensiunile nucleelor și ale particulelor elementare sînt de ordinul a 10^{-13}—10^{-14}cm, și că același ordin de mărime îl au și produsele care apar în urma dezintegrării particulelor nestabile. Produsele secundare unei dezintegrări au dimensiuni chiar mai mari decît particulele primare, ceea ce în macrocosmos este imposibil de înțeles.

Aceste informații ne determină să tragem concluzia că, sub limitele impuse de intervalul 10^{-13}—10^{-14}cm nu mai pot exista particule, însăși spațiul și-ar găsi aici o limită fizică de divizare.

Așa a apărut noțiunea de „cuantă de spațiu" sau lungime elementară.

De aici pînă la „cuanta de timp" nu mai este decît un pas. Ea va reprezenta timpul în cursul căruia pot avea loc într-o particulă elementară considerată ca o unitate, anumite modificări. Cum însă viteza de propagare a interacțiunilor este egală cu cea a luminii, cuanta de timp va fi durata necesară luminii pentru a se propaga de la o regiune a particulei elementare, la alta, particula avînd dimensiunea — cuanta de spațiu (l_0)

$$\tau_0 = \frac{l_0}{c} = \frac{10^{-14}\,\text{cm}}{10^{10}\,\text{cm/s}} = 10^{-24}\text{s}.$$

În prezent durata minimă cunoscută este 10^{-15}s, care este perioada de dezintegrare a mezonului π neutru. Valorile l_0 și τ_0 caracterizează particulele elementare și toate interacțiunile lor.

Aceste concluzii nu pot avea caracter absolut, în sensul că în regiunile mai mici decît l_0 și în intervale de timp sub T nu ar putea avea loc fenomene ale lumii materiale; pentrucă prin aceasta am nega posibilitatea existenței unor alte forme ale materiei, și deci caracterul ei inepuizabil. Fenomene sub aceste limite pot avea loc în stările de vid ale cîmpurilor unde continuitatea poate fi din nou la ea acasă.

Așa dar, caracterul discret sau continuu al spațiului și timpului are o valoare relativă la nivelul de organizare al materiei, luat în considerare. Toate acestea dovedesc cu claritate că descrierea temporală, ca și cea spațială, a proceselor materiale are toate caracteristicile unei descrieri cu ajutorul modelelor.

Din prezentarea celor cîteva aspecte ale descrierilor temporale la diferite nivele de organizare a materiei rezultă că nu putem folosi un singur model de timp pentru orice formă de existență a materiei și asta pentru că relația spațio-temporală nu este aceeași de la un nivel la altul. Numai plecînd de la înțelegerea faptului că instrumentul cu care operăm este un model și nu timpul însuși, putem înțelege dece, în procesul de cunoaștere întîlnim obstacole, adesea greu de depășit, și că numai prin perfecționarea modelului intrat în impas putem propulsa procesul de cunoaștere.

I P.I. — c. 5668

43 459

Lei 3

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VII

10

OCTOMBRIE 1970

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI–46 TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

Ioan Vodnar, Cluj

1. Instalație de laborator pentru obținerea acidului azotic 361

Eugen Novicicov, București

2. Elemente de tehnologia programării (IV) 364

Barbu Nicolae, Barbu Ștefan, București

3. Modele prin teoria mulțimilor ale reacțiilor chimice 368

N. Rezlescu, Iași

4. Feritele. Structură, proprietăți, aplicații 379

Adina Goldemberg, Iași

5. Studiul echilibrului statistic al sistemelor de particule alcătuind un corp solid . 388

Gheorghe Vieroșanu, București

6. Relativitatea în mecanica clasică 393

* * *

7. Știri din laboratoarele lumii 398

Orțan Eugenia, Costea Maria, Marin Gheorghe, Săveanu Lucius, Constanța

8. Metodă și aparat rotațional pentru detorminarea viscozității la gaze 399

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ.; **Teodor Bohățiel**, asist. univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.: **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător, **Ion C. Moisil**, conf. univ., **Alice Negoescu**, prof., **Ion C. Petrea**, conf. univ. **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor șef.

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Anul VII nr. 10 octombrie 1970

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

INSTALAŢIE DE LABORATOR PENTRU OBŢINEREA ACIDULUI AZOTIC

IOAN VODNÁR, Fac. chimie, Univ. Cluj

În procesul complex de instruire a studenţilor, un rol important le revine lucrărilor de laborator. Cu cît aceste lucrări vor cuprinde în mod mai instructiv cunoştinţele dobîndite de către studenţi în cadrul cursurilor, cu atît ele vor contribui mai mult la formarea gîndirii ştiinţifice a studentului şi la formarea orizontului profesional al lui.

Disciplina de tehnologie chimică oferă studenţilor posibilitatea de a-şi îmbina cunoştinţele dobîndite în cadrul disciplinelor chimice de bază, prin realizarea unor procese tehnologice la scară de laborator. Din acest motiv, modernizarea lucrărilor de laborator cu caracter tehnologic, trebuie să prezinte o sarcină de bază a cadrelor didactice. În cadrul acestei acţiuni au fost concepute şi realizate mai multe instalaţii de laborator care funcţionează în condiţii bune în Laboratorul studenţesc de tehnologie chimică generală a facultăţii.

În această lucrare se descrie o instalaţie de laborator care a fost realizată în atelierele Universităţii Babeş-Bolyai şi ea serveşte la obţinerea acidului azotic în condiţii dinamice de lucru. În prima parte a instalaţiei se realizează un debit constant de aer şi amoniac, iar în cuptorul instalaţiei amoniacul se oxidează în prezenţa unei site de platină, aliată cu cca 10% rodiu, conform următoarelor reacţii chimice [1]:

$$4\ NH_3 + 5\ O_2 = 4\ NO + 6\ H_2O + 216{,}7\ \text{kcal/mol}$$

$$4\ NO + 2\ O_2 = 4\ NO_2 + 53{,}84\ \text{kcal/mol}$$

după care bioxidul de azot format este absorbit în apa oxigenată aflată în vasele de absorbţie ale instalaţiei, dînd acid azotic [2]:

$$6\ NO_2 + 3\ H_2O_2 = 6\ HNO_3$$

Acidul azotic format se dozează prin titrare cu hidroxid de sodiu n/10.

Descrierea instalaţiei.

Instalaţia de laborator pentru obţinerea acidului azotic prin oxidarea amoniacului în cataliza eterogenă, este redată în fig. 1 şi se compune din următoarele piese:

Siguranţele de presiune 2 şi 5 confecţionate din sticlă obişnuită, care servesc la realizarea presiunii necesare pentru trecerea amestecului de gaze prin instalaţie; reometrele 2 şi 6 cu ajutorul cărora se măsoară debitul de gaze; vasul de amestecare 7 în care se produce amestecarea componenţi-

lor gazoşi în vederea obţinerii unui amestec de gaze perfect omogen; robinetul cu trei căi 8 prin care gazele pot fi dirijate spre cuptorul 11 sau spre vasele de absorbţie 14 şi 15; tubul de cuarţ 9 (sau de pyrolan) în care are loc procesul propriu-zis de oxidare a amoniacului în prezenţa catalizatorului de platină, folosit sub formă de sită; transformatorul variac 10

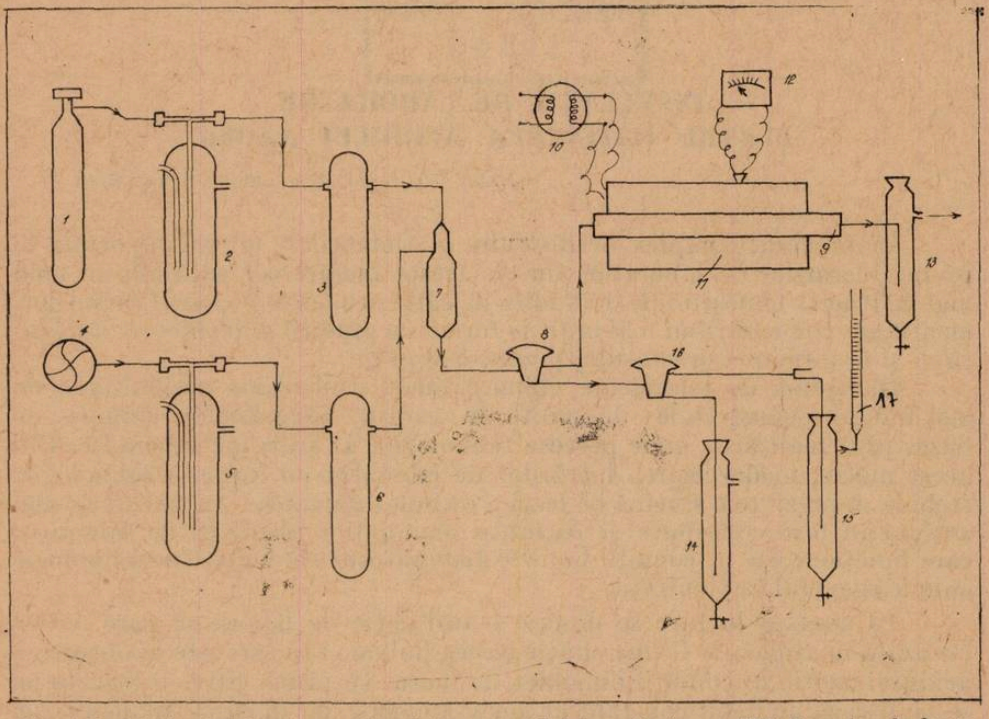


Fig. 1 Instalaţie de laborator pentru obţinerea acidului azotic în condiţii dinamice de lucru.

pentru reglarea tensiunii electrice şi prin aceasta a temperaturii cuptorului; cuptorul cu bare de silită 11 cu care se încălzeşte tubul de reacţie; pirometrul cu termolement 12 pentru măsurarea temperaturii; vasul de absorbţie 13 în care se absorb oxizii de azot prin formare de acid azotic; vasele de absorbţie 14 şi 15 prin care se trece amestecul gazos în vederea determinării compoziţiei chimice a lui, precum şi în etapa în care instalaţia încă nu este adusă în stare de funcţionare; biureta 17 pentru determinarea debitului de gaz.

Amoniacul se ia din butelia 1, iar aerul se alimentează cu ajutorul suflantei de laborator 4.

Elementele instalaţiei marcate cu numerele 2, 3, 5, 6, 7, 8, 14, 15 şi 16 sînt montate pe un panou de stiplex, prin care se asigură condiţii optime de lucru.

Funcţionarea instalaţiei.

Amoniacul gazos se ia din butelia 1 şi se trece prin siguranţa de presiune 2 şi reometrul 3, intrînd apoi în vasul de amestecare 7. Aerul necesar oxidării amoniacului se introduce în instalaţie cu ajutorul suflantei 4, trecînd prin siguranţa de presiune 5 şi reometrul 6, după care ajunge

în vasul de amestecare 7. Reometrele servesc la măsurarea debitului de amoniac şi aer. Din amestecătorul 7 gazele se trec în tubul de reacţie 9 prin intermediul robinetului 8. Tubul de reacţie este încălzit la 800 —850°C cu ajutorul cuptorului electric 11. Drept catalizator se folosesc cîteva rotiţe de sită de platină aliată cu cca 10 % rodiu. Temperatura se reglează cu transformatorul 10 şi se măsoară cu pirometrul 12 dotat cu un termocuplu de Pt—PtRh.

Gazele nitroase care părăsesc cuptorul 11, intră în vasul de absorbţie 13 în care se găseşte apă oxigenată de cca 3 % care asigură oxidarea totală a oxidului de azot în bioxid de azot şi absorbţia acestuia din urmă prin formare de acid azotic conform reacţiei:

$$2\ NO + 3\ H_2O_2 = HNO_3 + 2\ H_2O$$

În scopul de a determina compoziţia chimică a amestecului de gaze care va intra în tubul de reacţie, o parte din acest amestec se trece prin vasul de absorbţie 15 în care se pun 10 ml acid clorhidric n/10 şi cîteva picături de metilorange. În momentul în care se schimbă culoarea soluţiei, se întrerupe trecerea amestecului de gaze prin vasul 15. Cu ajutorul unui cronometru se măsoară timpul în care se produce virajul. O dată cu aceasta se determină şi cantitatea de aer care trece prin vas în decursul determinării.

În etapa de pregătire a oxidării, amestecul de gaze se trece prin vasul 14 în care se găseşte o soluţie apoasă de acid sulfuric 10 %.

Conţinutul în amoniac al amestecului de gaze se calculează prin următoarea formulă:

$$\%\ NH_3 = \frac{a \cdot 100}{\frac{V \cdot 273 \cdot b}{(273 + t)\ 760} + a}$$

unde

a — volumul de amoniac în ml, care corespunde stoechiometric cantităţii de acid folosită pentru determinare;
V — volumul de aer care a trecut prin vasul de absorbţie în timpul determinării amoniacului, ml;
b — presiunea barometrică, mm col Hg;
t — temperatura camerei, °C;

Concluzii

1. — S-a descris o instalaţie de laborator pentru obţinerea acidului azotic prin oxidarea catalitică a amoniacului, în condiţii dinamice de lucru. Instalaţia, prin construcţia sa, permite determinarea conversiei amoniacului în orice moment al funcţionării sale;

2. — Instalaţia descrisă este adecvată condiţiilor de laborator în care studenţii pot face cunoştinţă cu modul optim de exploatare a unei astfel de instalaţii, putînd fi urmăriţi principalii parametri ai procesului (temperatura, timp de contact, conversia amoniacului, randamentul procesului şi productivitatea catalizatorului);

3. — Asamblarea instalaţiei se face cu multă uşurinţă, deoarece majoritatea pieselor sînt expuse pe un panou de s t i p l e x;

4. — Instalația descrisă corespunde normelor de protecția muncii și a celor de tehnica securității muncii aplicate la condițiile laboratoarelor studențești;

5. — Instalația descrisă corespunde scopului propus, de instruire multilaterală a studenților și în același timp necesită un consum foarte redus de chimicale.

BIBLIOGRAFIE

1. — *K. Winnacker, M. Küchler*: „Tehnologie chimică anorganică" (traducere din limba germană) vol. II. Editura Tehnică, București 1965, pag. 244, 247.

2. — *B. A. Kopilev, D. G. Traber, M. M. Sîcev, V. A. Grigor*: „Rukovodstvo k prakticeskim Zaniatiam po obșcei himicescoi tehnologhii", Goshimizdat, Moscova, 1953 pag. 61.

ELEMENTE DE TEHNOLOGIE A PROGRAMĂRII (IV)

EUGEN NOVICICOV, București

C. *Structurarea prin analiza pe nivele a constituenților.*

Modurile de organizare a conținutului programei discutate la punctele A și B, aveau ca unul dintre elementele comune faptul că eficacitatea programei putea fi relevată numai după experimentarea ei cu un eșantion de subiecți. Există însă și posibilitatea de a stabili în prealabil o anumită structură a programei după coordonate precise.

Această încercare de a raționaliza construcția programei, de a evalua programa chiar înainte de a fi redactată, o realizează următoarele două sisteme de construcție a programelor: analiza pe nivele a constituenților (așa numita analiză comportamentală) și matricea Davies. Faptul că se recurge la un criteriu de evaluare a programei, altul decît experimentarea în stituația reală, nu înseamnă că se renunță la aceasta din urmă, ci dimpotrivă; experimentarea nu este însă singurul criteriu de eficacitate a programei. Experimentarea va putea fi pusă în legătură cu structura conținutului și va permite în acest fel să se releve deficiențele programei.

Structurarea prin analiza pe nivele sau analiza comportamentală *) reprezintă un mod și în același timp un moment al întregului proces de elaborare a programei. Ca moment ea se situează după analiza sarcinilor obiectului respectiv și după definirea obiectivelor.

Ca mod de abordare a tehnicii programării ea propune mai multe momente, fiecare avînd specificul său. Le vom discuta pe fiecare în ordine.

a) *analiza conținutului programei.* Plecînd de la definirea obiectivelor se sintetizează scopul programei într-o frază precisă și clară. Se analizează conținutul acestei prime fraze definind și ordonînd fiecare termen printr-o nouă frază, care la rîndul ei va fi analizată în același mod. Analiza continuă pînă cînd frazele definite și ordonate în acest mod nu vor mai cuprinde decît termeni și noțiuni deja cunoscute de elevi.

*) Le Xuan, export al UNESCO, propunînd acest mod de structurare a programei îl denumește „analiză comportamentală".

Le Xuan, L'Enseignement programmé: Analyse des tâches, spécification des objectifs et Analyse du comportement. La Cybernétique et la pédagogie cybernétique, 1965, 3.

În practică se procedează după cum urmează :

O foaie de hîrtie se împarte în două părți egale pe verticală. Prima frază se scrie în stînga sus, apoi se face analiza termenilor ei în partea din dreapta sus. Se trage o linie, și în stînga sus se transcrie primul termen (din partea dreaptă) care se descompune în partea dreaptă a nivelului corespunzător și se continuă în același mod pînă cînd un termen scris în partea stîngă este considerat a fi cunoscut ; în acest caz în partea dreaptă se scrie litera I, ceea ce înseamnă că noțiunea respectivă a fost însușită mai înainte. Se procedează în acest fel pînă cînd se termină analiza tuturor elementelor și, ca urmare, în partea dreaptă vom avea numai litera I. Termenii se numerotează în ordinea apariției lor, indiferent de poziția pe pagină, indicele numeric raportîndu-se o dată cu termenul respectiv.

O structură de acest gen ar arăta astfel :

1. Prima frază în care se sintetizează esența capitolului.	2. Primul termen al primei fraze 3. Al doilea termen al primei fraze. 4. Al treilea termen al primei fraze
2. Primul termen al primei fraze.	5. Noțiunea care explică primul termen 6. Altă noțiune cuprinsă în primul termen 7. Exemplu
3. Al doilea termen al primei fraze.	8. Noțiune cuprinsă în al doilea termen 9. Exemplu
4. Al treilea termen al primei fraze.	10. Noțiune cuprinsă de al treilea termen 11. Exemplu 12. Contra-exemplu
5. Noțiune care explică primul termen	13. Exemplu 14. Contra-exemplu
6. Noțiune cuprinsă în primul termen	15. Exemplu
7. Exemplu	I
8. Noțiunea cuprinsă în al doilea termen	16. Exemplu
9. Exemplu	I
10. Noțiune cuprinsă în al treilea termen	17. Exemplu
11. Exemplu	I
12. Contraexemplu	I
13. Exemplu	I
14. Contraexemplu	I
15. Exemplu	I
16. Exemplu	I

UN EXEMPLU DE ANALIZĂ PE NIVELE A CONSTITUENȚILOR LA CAPITOLUL „ECHILIBRUL CORPURILOR"*)

1. Tipul de echilibru al corpurilor (stabil, nestabil, indiferent) se determină în raport cu locul unde se aplică forța de reacțiune la cădere.	2. În raport cu locul de aplicare a forței de reacțiune la cădere, corpurile pot fi *suspendate*. 3. În raport cu locul de aplicare a forței de reacțiune la cădere, corpurile pot fi *sprijinite*.
2. Corpurile pot fi *suspendate*	4. Punctul (axul) de susținere poate fi *deasupra centrului de greutate* al corpului 5. Punctul (axul) de susținere poate fi *sub centrul de greutate al* corpului 6. Punctul (axul) de susținere poate *coincide cu centrul de greutate* al corpului.
3. Corpurile pot fi *sprijinite*	7. Corpul poate fi sprijinit într-un singur punct. 8. Corpul poate fi sprijinit în mai multe puncte (baza de susținere).
4. Punctul de susținere poate fi *deasupra centrului de greutate al corpului*	9. Cînd ambele se află pe aceeași verticală corpul se află în echilibru stabil. 10. Cînd nu se află pe aceeași verticală, corpul tinde să ajungă în stare de echilibru stabil.
5. Punctul de susținere poate fi *sub centrul de greutate* al corpului	11. Cînd ambele sînt pe aceeași verticală 12. Cînd nu sînt pe aceeași verticală.
6. Punctul de susținere poate *coincide cu centrul de greutate* al corpului	13. Corpul își păstrează starea de echilibru indiferent de modificarea poziției.
7. Corpul poate fi sprijinit printr-un punct	14. Exemplu 15. Exemplu de menținere în echilibrului stabil al unui corp
8. Corpul poate fi sprijinit prin mai multe puncte (suprafață ; bază de susținere)	16. Corpul este în echilibru stabil 17. Stabilitatea corpului variază în funcție de mai multe elemente.
9. Cînd centrul de greutate se află sub punctul de sprijin pe aceeași verticală corpul se află în echilibru stabil	18. Exemplu
10. Cînd C. g și P. s. nu se află pe aceeași verticală, corpul tinde să ajungă în starea de echilibru stabil	19. Exemplu
11. Cînd C.g se află deasupra P.s, pe aceeași verticală	20. Exemplu
12. Cînd C.g se află deasupra P.s., dar nu pe verticala acestuia	21. Exemplu
13. Corpul își păstrează starea de echilibru (indiferent)	22. Exemplu
14. Exemplu	I

* A se vedea discuția în nr. 7, 8, 9, ale Revistei.

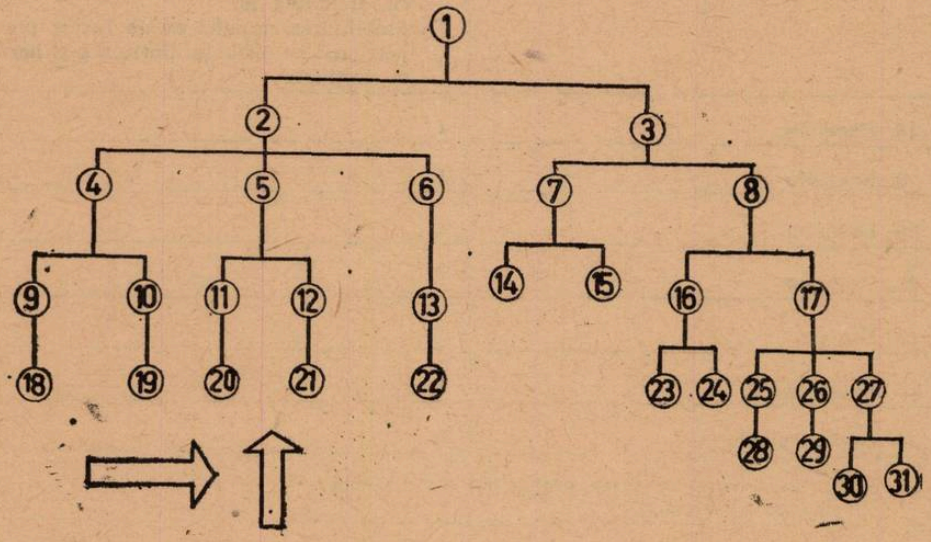
(urmare)

15. Exemplu de menţinere a echilibrului	I
16. Corpul sprijinit în echilibru stabil	23. Exemplu 24. Contraexemplu
17. Stabilitatea corpului variază în funcţie de mai multe elemente	25. Stabilitatea corpului creşte proporţional cu baza de susţinere 26. Stabilitatea corpului creşte proporţional cu greutatea lui 27. Stabilitatea corpului creşte invers proporţional cu distanţa dintre C.g şi baza de susţinere
18. Exomplu	I
19. Exemplu	I
20. Exemplu	I
21. Exemplu	I
22. Exemplu	I
23. Exemplu	I
24. Contraexemplu	I
25. Stabilitatea corpului creşte proporţional cu baza de susţinere	28. Exemplu
26. Stabilitatea corpului creşte proporţional cu greutatea lui	29- Exemplu
27. Stabilitatea corpului creşte invers proporţional cu distanţa dintre Cg şi baza de susţinere	30 Exemplu 31- Contraexemplu
28. Exemplu	I
29. Exemplu	I
30. Exemplu	I
31. Contraexemplu	I

b) *Organigrama.* Avînd realizată analiza menţionată mai sus se poate trece la întocmirea aşa numitei organigrame. Respectînd numerele de ordine şi ramificaţiile rezultate din analiza respectivă această organigramă are deja darul de a orienta secvenţele programei. În exemplul de organigramă de mai jos, realizat după structurarea dată mai sus, se pune în evidenţă modul în care s-au organizat elementele constructive ale viitoarei programe. Acum programatorul va putea trece la ordonarea concretă a secvenţelor respective în cadrul programei. Pentru aceasta secvenţele se vor nota (ca ordine de apariţie în programă), mergînd de la stînga la dreapta şi de jos în sus.

Respectînd regula menţionată mai sus — de la stînga la dreapta şi jos în sus — rezultă că în programă secvenţele vor fi ordonate după cum urmează :

18—9—19—10—4
20—11—21—12—5
22—13—6—2
14—15—7
23—24—16
28—25—29—26—30—31—27—17—8—3—1



Termenii organigramei pot fi extinşi sau restrînşi, esenţialul este însă de a respecta ordinea stabilită. Organizînd materialul în acest fel *se va pleca de la noţiunile cunoscute spre cele necunoscute, iar ramificaţiile organigramei vor determina în programă structurarea pe arii a unor concepte.*

Acest mod de abordare oferă posibilitatea unei priviri sintetice asupra programei şi permite să se evite, chiar înaintea redactării programei, unele greşeli în ceea ce priveşte importanţa şi locul noţiunilor ce vor fi programate. Menţionăm încă o dată că acest mod de lucru nu-l dispensează pe programator de definirea obiectivelor sau de elaborarea instrumentelor de măsură.

MODELE PRIN TEORIA MULŢIMILOR ALE REACŢIILOR CHIMICE

BARBU NICOLAE şi *BARBU ŞTEFAN*, Bucureşti

I. Teoria matematică

1. *Modelul matematic al reacţiilor chimice scrise din punctul de vedere al legii conservării masei.*

a) *Consideraţii generale.* Vom considera ca şi mulţimea, substanţa ca noţiune primară. Transformărilor substanţelor le vor corespunde operaţii cu mulţimi, substanţelor li se va asocia noţiunea de masă prin experimentul de cîntărire care va fi descris prin teoria mulţimilor.

b) *Substanța.* Vom considera mulțimea substanțelor care intră în reacție ca un „spațiu amorf" [1], și o vom nota cu $\mathcal{A}$. Substanța o vom nota cu **A**. Avem relația : $\mathbf{A} \in \mathcal{A}$.

Substanțele care formează mulțimea $\mathcal{A}$ se deosebesc între ele. O operație simplă pe care o face experimentatorul pentru a deosebi substanțele (ca obiecte fizice) este numerotarea lor, adică introducerea unei funcții : $f : N^* \to \mathcal{A}$ $N^* \subset N$ (2) Presupunînd că sînt n substanțe rezultă relația : $\bigcup_{i=1}^{n} \mathbf{A} = \mathcal{A}$ (3) Substanțele se deosebesc chimic între ele. Exprimăm aceasta prin : $\mathbf{A}_{i**} \cap \mathbf{A}_{i*} = \varnothing \; i_{**} \neq i$ (4)

c) Cîteva considerații asupra mulțimilor și a modului de descriere a experimentului cu ajutorul lor. În cele ce urmează vom adopta „punctul de vedere naiv" în folosirea teoriei mulțimilor [2], adică noțiunilor fundamentale ca mulțime, relație, operație cu mulțimi, le vom da un înțeles legat de limbajul obișnuit și de realitatea experimentală din chimie. Vom descrie experimentul ca mulțime. În acest sens vom considera situația fizică observată de experimentator ca mulțime ale cărei elemente sînt formate din ceea ce distinge ochiul experimentatorului ca obiecte de lucru, mulțimea fiind dată prin enumerarea acestor obiecte.

d) *Cîntărirea.* Operația de cîntărire o vom descrie prin teoria mulțimilor considerînd mulțimea E^* formată din balanța neechilibrată notată cu B și corpul de cîntărire C :

$$E^* = \{B, C\} \tag{5}$$

și mulțimea E^{**} formată din balanța echilibrată notată B^* și corpul de cîntărit C :

$$E^{**} = \{B^*, C\} \tag{6}$$

iar operația de cîntărire o vom reprezenta prin intersecția mulțimilor E^{**} și E^* :

$$E^{**} \cap E^* = \{B^*, C\} \cap \{B, C\} = \{C\} \tag{7}$$

Fie o substanță A_i ; conform celor spuse mai înainte există relațiile :

$$E_i^* = \{B\ Ai\} \tag{8}$$

$$E_i^{**} = \{B^*, A_i\} \tag{9}$$

$$E_i^{**} \cap E_i^* = \{B^*, A_i\} \cap \{B, A_i\} = \{A_i\} \tag{10}$$

Vom nota intersecția lui E_i^{**} și E_i^* cu E_i :

$$E_i = E_i^{**} \cap E_i^* \tag{11}$$

Fie două cîntăriri oarecare E_i și E_{i*} cu $i_* \neq i$; Să facem intersecția lor :

$$E_i \cap E_{i*} = (\{B, A_i\} \cap \{B^*, A_i\}) \cap (\{B, A_{i*}\} \cap \{B^*, A_{i*}\}) \tag{12}$$

Avem egalitatea :

$$(\{B, A_i\} \cap \{B^*, A_i\}) \cap (\{B, A_{i*}\} \cap \{B^*, A_{i*}\}) =$$
$$= (\{B, A_i\} \cap \{B, A_{i*}\}) \cap (\{B^*, A_i\} \cap \{B^*, A_{i*}\}) \tag{13}$$

Dar : $$\{B, A_i\} \cap \{B, A_{i*}\} = \{B\} \tag{14}$$

$$\{B^*, A_i\} \cap \{B^*, A_{i*}\} = \{B^*\} \tag{15}$$

Deci : $$E_{i*} \cap E_i = \{B^*\} \cap \{B\} \tag{16}$$

În formula (16), $\{B\}$ are sens de stare neechilibrată a balanței iar $\{B^*\}$ de stare echilibrată. Vom admite că :

$$\{B\} \cap \{B^*\} \neq \varnothing \tag{17}$$

în sensul că există o legătură între starea neechilibrată şi starea echilibrată a balanţei. Relaţia (17) este echivalentă cu :

$$E_i \cap E_{i*} \neq \emptyset \tag{18}$$

în sensul că există o legătură între experimentul de cîntărire E_i şi E_{i*}. Relaţia (18) atrage după sine :

$$\{A_i\} \cap \{A_{i*}\} \neq \emptyset \tag{19}$$

adică substanţele A_i şi A_{i*} cu $i_i \neq i$ au ceva comun din punct de vedere ponderal.

Vom nota reuniunea mulţimilor $\{A_i\}$ cu $\{\mathcal{A}\}$:

$$\bigcup_{i=1}^{n} \{A_i\} = \{\mathcal{A}\} \tag{20}$$

Ţinînd seama de relaţia (10) avem :

$$\bigcup_{i=1}^{n} (E_i^{**} \cap E_i^{*}) = \{\mathcal{A}\} \tag{21}$$

Masa substanţei o vom considera ca o asociere a masei (rezultată din urma experimentului de cîntărire) la substanţă (dată în sensul calitativ chimic) :

$$M : A \to \{\mathcal{A}\} \tag{22}$$

Masa substanţelor intrate în reacţie o vom nota :

$$\mathcal{M}^* : \mathcal{A} \to \{\mathcal{A}\} \tag{23}$$

Relaţia (23) este echivalentă cu :

$$\mathcal{M}^* : \left(\bigcup_{i=1}^{n} A_i\right) \to \left[\bigcup_{i=1}^{n} (E_i^{**} \cap E_i^{*})\right] \tag{24}$$

Vom nota substanţele care au ieşit din reacţie cu B iar mulţimea lor cu $\mathcal{B}$, cu sens analog cu A şi $\mathcal{A}$. Există relaţiile :

$$B \in \mathcal{B} \tag{25}$$

$$\bigcup_{k=1}^{m} B_k = \mathcal{B} \tag{26}$$

$$\bigcup_{k=1}^{m} \{B_k\} = \{\mathcal{B}\} \tag{27}$$

$$\mathcal{M}^{**} : \left(\bigcup_{k=1}^{m} B_k\right) \to \left[\bigcup_{k=1}^{m} (E_k^{**} \cap E_k^{*})\right] \tag{28}$$

cu acelaşi sens ca cele referitoare la A şi $\mathcal{A}$.

e) *Reacţia chimică.* În cursul reacţiei chimice are loc o transformare a substanţelor din punct de vedere chimic. Aceasta se traduce prin relaţia :

$$\mathcal{A} \cap \mathcal{B} = \emptyset \tag{29}$$

care este echivalentă cu :

$$\left(\bigcup_{i=1}^{n} A_i\right) \cap \left(\bigcup_{k=1}^{m} B_k\right) = \varnothing \tag{30}$$

Notînd intersecția lui $\mathcal{A}$ și $\mathcal{B}$ cu $\mathcal{R}$ avem :

$$\mathcal{R} = \varnothing \tag{31}$$

care este relația fundamentală a fenomenului chimic, adică a reacției chimice, în sensul că substanțele intrate în reacție se deosebesc chimic de cele ieșite din reacție, adică intersecția lor este vidă.

Relația (31) se deduce direct din (4) și (30).

2. *Modelul matematic al experimentului lui Lavoiser care a condus la legea conservării masei și la stabilirea rolului oxigenului în procesul de ardere.*

a) Descrierea experimentului. În lucrarea [3] : „Mèmoire sur la calcination de l'étain dans les vaisseaux fermés et sur la cause de l'augmentation du poids qu'acquiert le métal pendant cette operation", Lavoisier descrie următoarea experiență :

„Pune o cantitate de staniu într-o retortă pe care o închide și o încălzește pînă ce staniul trece în „pămîntul" respectiv. După răcire cîntărește retorta din nou și constată că greutatea retortei cu conținutul ei nu s-a schimbat. Deschide apoi retorta, aerul pătrunde în ea și acum retorta cîntărește mai mult. Cîntărind pămîntul de staniu, Lavoisier constată că este mai greu decît staniul metalic introdus în vas la începutul experienței : pe de altă parte creșterea greutății staniului este egală cu creșterea greutății retortei".

b). *Descrierea experimentului lui Lavoisier prin mulțimi.* Experimentul are momente distincte T_i, $i \in \mathbb{N}$, după cum urmează :

La momentul T_1 se cîntărește staniul ce va fi pus în retortă :

$$T_1 \qquad \begin{matrix} E_1 = \{B,\ Sn\} \\ E_2 = \{B^*,\ Sn\} \end{matrix} \qquad E_1 \cap E_2 = \{Sn\}$$

La momentul T_2 retorta este închisă :

$$T_2 \qquad E_3 = \{R,\ Sn,\ A\}$$

La momentul T_3 se cîntărește retorta închisă :

$$T_3 \qquad \begin{matrix} E_4 = \{B,\ E_3\} \\ E_5 = \{B^*,\ E_3\} \end{matrix} \qquad E_4 \cap E_5 = \{E_3\}$$

La momentul T_4 retorta este văzută după calcinare. Vom nota aerul din ea cu A*, în sens că se deosebește de aerul de la momentul T_2, notat cu A ; deci notînd și „pămîntul" cu P vom avea :

$$T_4 \qquad E_6 = \{R,\ P,\ A^*\}$$

La momentul T_5 se cîntărește retorta după calcinare :

$$T_5 \qquad \begin{matrix} E_7 = \{B,\ E_6\} \\ E_3 = \{B^*,\ E_6\} \end{matrix} \qquad E_7 \cap E_3 = \{E_6\}$$

La momentul T_6 se deschide retorta. Vom nota aerul din ea după deschidere cu A** în sensul că se deosebeşte de A şi A* (momentan vorbind, adică fără ca un experiment să ne indice o legătură între A, A* şi A**).

$$T_6 \qquad E_9 = \{R,\ P,\ A^{**}\}$$

La momentul T_7 se cîntăreşte retoria deschisă :

$$T_7 \qquad \begin{matrix} E_{10} = \{B,\ E_9\} \\ E_{11} = \{B^*,\ E_9\} \end{matrix} \qquad E_{10} \cap E_{11} = \{E_9\}$$

La momentul T_8 se cîntăreşte „pămîntul" :

$$T_8 \qquad \begin{matrix} E_{12} = \{B,\ P\} \\ E_{13} = \{B^*,\ P\} \end{matrix} \qquad E_{13} \cap E_{12} = \{P\}$$

Experimental se observă că :

$$(E_4 \cap E_5) = (E_7 \cap E_8) \tag{32}$$

$$(E_{13} \cap E_{12}) \cap (E_1 \cap E_2) = (E_{10} \cap E_{11}) \cap (E_4 \cap E_5) \tag{33}$$

Relaţia (32) descrie matematic legea conservării masei. Relaţia (33) descrie matematic arderea. Relaţia (32) este echivalentă cu :

$$\{E_3\} = \{E_6\} \tag{34}$$

Relaţia (34) este echivalentă cu :

$$\{R,\ Sn,\ A\} = \{R,\ P,\ A^*\} \tag{35}$$

Relaţia (34) este echivalentă cu :

$$\{P\} \cap \{Sn\} = \{R,\ P,\ A^{**}\} \cap \{R,\ Sn,\ A\} \tag{36}$$

Considerînd (32) avem :

$$\{P\} \cap \{Sn\} = \{R,\ P,\ A^*\} \cap \{R,\ Sn,\ A^*\} \tag{37}$$

c) *Justificarea matematică a folosirii balanţei de către Lavoisier.* Lavoisier a avut de comparat două situaţii chimice diferite E_3 şi E_6. Folosind balanţa obţinem :

$$E_4 \cap E_5 = \{E_3\} \tag{38}$$

$$E_7 \cap E_8 = \{E_6\} \tag{39}$$

Experimental folosind balanţa avem :

$$(E_4 \cup E_5) = (E_7 \cap E_8) \tag{40}$$

Adică intersecţia celor două mulţimi E_4 şi E_5 corespunzătoare stărilor fizice ale balanţei notate cu $\{B, E_3\}$ şi $\{B^*, E_3\}$ şi intersecţia lui E_7 cu E_8 cu sens fizic analog sînt identice. Identitatea (40) duce la :

$$\{E_3\} = \{E_6\} \tag{41}$$

Adică identitatea fizică (40), atrage identitatea chimică (41).

Aşadar Lavoisier a folosit balanţa pentru a compara două stări chimice diferite şi a ajuns la concluzia identităţii lor în raport cu experimentul de cîntărire.

Lavoisier a explicat în urma acestei experienţe arderea. Experimental obţinem :

$$(E_{13} \cap E_{12}) \cap (E_1 \cap E_2) = (E_{10} \cap E_{11}) \cap (E_4 \cup E_5)$$

care este echivalent cu :

$$\{P\} \cap \{Sn\} = \{E_9\} \cap \{E_3\} \tag{42}$$

Din paragraful 2.6. se ştie că :

$$E_3 = \{R, Sn, A\}; \qquad E_6 = \{R, P, A^*\}; \qquad E_9 = \{R, P, A^{**}\}$$

Fizic şi chimic se dovedeşte că aerul de la momentul T_2 este identic cu cel de la momentul T_6, adică :

$$A \equiv A^* \tag{43}$$

Relaţia (32) : $E_3 = E_6$, duce la :

$$\{P\} \cap \{Sn\} = \{E_6\} \cap \{E_9\} \tag{44}$$

Relaţia (43) duce la :

$$\{E_6\} \cap \{E_9\} = \{A^{**}\} \cap \{A^*\} = \{A\} \cap \{A^*\} = \mathcal{A} \tag{45}$$

Din relaţia (45) rezultă :

$$\{P\} \cap \{Sn\} = \mathcal{A} \tag{46}$$

Adică ceea ce deosebeşte „pămîntul" de staniu de metal este tocmai o parte a aerului notată cu $\mathcal{A}$.

Legea conservării masei. Relaţia (32) conduce la :

$$(E_4 \cap E_5) \cap (E_7 \cap E_8) \neq \varnothing \tag{47}$$

S-au notat :

$$\{\mathcal{A}\} \cap \{\mathcal{B}\} \neq \varnothing \tag{48}$$

Avem :

$$\{\mathcal{R}\} \neq \varnothing \tag{49}$$

în sensul că, gravimetric, substanţele intrate şi ieşite din reacţie sînt comparabile.

3) *Modelul cauzal al reacţiilor chimice scrise din punctul de vedere al legii conservării masei.*

Vom numi „cauză chimică" a reacţiei chimice una, mai multe, sau toate substanţele care intră în reacţie.

Fie mulţimea $\mathcal{C}$ al cărei număr de elemente este $\sum_{i=1}^{n} C_n^i = 2^n$ formată din toate combinările posibile de elemente A_i, o combinare fiind notată cu C. Mulţimea substanţelor care formează un element al mulţimii $\mathcal{C}$ o vom numi cauza reacţiei chimice şi o vom nota cu C_I unde I este mulţimea indicilor i ai substanţelor care intră într-o astfel de combinare. Mulţimea substanţelor care formează combinarea care cuprinde toate substanţele intrate în reacţie, adică C_I, $I = (1, 2, 3, \ldots n)$,

o vom numi cauză nestrictă a reacției chimice și o vom nota cu C_{IN}. Orice altă mulțime care formează o altă combinare o vom numi cauză strictă și o vom nota cu C_{I*S}.

Notațiile introduse sînt:

$$\bigcup_{i=1}^{n} A_i = C_{IN} \qquad i \in I \qquad I = (1, 2, \ldots n) \tag{50}$$

$$\bigcup_{i} A_i = C_{I*S} \qquad i \in I^* \qquad I^* \subset I \tag{51}$$

Este evident că orice cauză nestrictă este inclusă în cauza strictă:

$$\left(\bigcup_{i} A_i\right) \subset \left(\bigcup_{i=1}^{n} A_i\right) \tag{52}$$

deoarece pentru membrul stîng al relației (52) avem că $i \in I^*$ cu $I^* \subset I$. Deci:

$$C_{I*S} \subset C_{IN}. \tag{53}$$

Relația (53) conduce la:

$$C_{IN} \cap C_{I*S} \neq \Phi, \tag{54}$$

adică cauzele nestrictă și strictă sînt comparabile.

Vom scrie reacția chimică cauzal:

$$(C_{IN}) \cap (\mathcal{B}) = \Phi \tag{55}$$

sau, cu cauze nestricte:

$$\left[\bigcup_{L} (C_{I*S})_L\right] \cap (\mathcal{B}) = \Phi \tag{56}$$

unde avem

$$\bigcup_{L} I_L^* = (1, 2, \ldots n), \quad \text{unde } L \in N^*, N^* \subset N.$$

Experimentul de cîntărire poate fi asociat reacției chimice scrisă cauzal.

Deoarece am notat:

$$\bigcup_{i=1}^{n} \{A_i\} = \{A\},$$

vom nota cauza nestrictă gravimetrică, mulțimea:

$$\{C_{IN}\} = \bigcup_{i=1}^{n} \{A_i\}.$$

Cauza strictă gravimetrică o vom nota cu $\{C_{I*S}\}$.

Vom avea relațiile:

$$\{C_{IN}\} \cap \{\mathcal{B}\} \neq \Phi \tag{57}$$

$$\left\{\left[\bigcup_{L} (C_{I*S})_L\right]\right\} \cap \{\mathcal{B}\} \neq \Phi \tag{58}$$

unde avem $\bigcup_{L} I_L^* = (1, 2, \ldots n)$, unde $L \in N^*$, $N^* \subset N$.

4) *Modelul matematic prin teoria mulţimilor al lanţurilor cauzale aplicate la reacţiile chimice scrise din punctul de vedere al legii conservării masei.*

a) *Lanţ cauzal asociat reacţiilor chimice scrise calitativ prin mulţimi.* Să considerăm reacţia chimică $\mathcal{R}_1$:

$$\mathcal{R}_1 \mathcal{A}_1 \cap \mathcal{B}_1 = \Phi \quad \left(\bigcup_{i=1}^{n} A_i\right) \cap \left(\bigcup_{k=1}^{n} \mathcal{B}_k\right) = \Phi$$

Cu relaţia :

$$\left(\bigcup_{k=1}^{m_1^*} B_k\right)_1 \cup \left(\bigcup_{m_1^*}^{m_1} B_k\right)_1 = \left(\bigcup_{k=1}^{m_1} B_k\right)_1$$

Să considerăm şi reacţia $\mathcal{R}_2$ cu relaţiile :

$$\mathcal{R}_2 \mathcal{A}_2 \cap \mathcal{B}_2 = \Phi \left(\bigcup_{i-1}^{n} A_i\right) \cap \left(\bigcup_{k=1}^{m} B_k\right) = \Phi$$

Să consid răm relaţia :

$$\left(\bigcup_{i=1}^{n_2^*} A_i\right)_2 \cap \left(\bigcup_{n_2^*}^{n_2} A_i\right)_2 = \left(\bigcup_{i=1}^{n} A_i\right)_2 \tag{59}$$

Împreună cu :

$$\left(\bigcup_{k=1}^{m_1^*} B_k\right)_1 = \left(\bigcup_{i=1}^{n_2^*} A_i\right)_2 \tag{60}$$

Notînd :

$$\left(\bigcup_{i=1}^{n_2^*} A_i\right)_2 = C_{I^{*S}_{(1,\, n_2^*)}}$$

$$\left(\bigcup_{n_2^*}^{n_2} A_i\right)_2 = C_{I^{*S}_{(n_2^*,\, n_2)}}$$

şi ţinînd seama de (59) avem :

$$\left(C_{I^{*N}_{(1,\, n_2^*)}}\right) \cup \left(C_{I^{*S}_{(n_2^*,\, n_2)}}\right) = C_{I^{N}_{(1,\, n_2)}}$$

Ţinînd seama de (60) vom avea :

$$\left(\bigcup_{k=1}^{m_1^*} B_k\right)_1 = C_{I^{*S}_{(s,\, m_1^*)}}$$

Şi există relaţia :

$$\left(C_{I^{*S}_{(1, m_1^*)}}\right) \subset \left(C_{I^{N}_{(1, n_2)}}\right) \tag{61}$$

Raţionînd din aproape în aproape pînă la reacţiile $\mathcal{R}_i$ şi $\mathcal{R}_{i+1}$ avem relaţiile :

$$\mathcal{R}_i = \Phi; \quad \mathcal{A}_i \cap \mathcal{B}_i = \Phi; \quad \left(\bigcup_{i=1}^{n_i} \mathrm{A}_i\right)_i \cap \left(\bigcup_{i=1}^{m_i} \mathrm{B}_k\right)_i = \Phi$$

$$\left(\bigcup_{k=1}^{m_i^*} B_k\right)_i \cup \left(\bigcup_{m_i^*}^{m_i} B_k\right)_i = \left(\bigcup_{k=1}^{m_i} B_k\right)_i$$

$$\mathcal{R}_{i+1} = \Phi; \quad \mathcal{A}_{i+1} \cap \mathcal{B}_{i+1} = \Phi; \quad \left(\bigcup_{i=1}^{n_{i+1}} A_i\right)_{i+1} \cap \left(\bigcup_{k=1}^{m_{i+1}} B_k\right)_{i+1} = \Phi$$

$$\left(\bigcup_{i=k}^{n_{i+1}^*} A_i\right)_{i+1} \cup \left(\bigcup_{n_{i+1}^*}^{n_{i+1}} A_i\right)_{i+1} = \left(\bigcup_{i=1}^{n_{i+1}} A_i\right)_{i+1}$$

$$\left(\bigcup_{k=1}^{m_i^*} B_k\right)_i = \left(\bigcup_{i=1}^{n_{i+1}^*} A_i\right)_{i+1} \tag{62}$$

$$\left(\bigcup_{i=1}^{n_{i+1}^*} A_i\right)_{i+1} = C_{I^{*S}_{(1,\, n_{i+1}^*)}};$$

$$\left(\bigcup_{n_{i+1}^*}^{n_{i+1}} A_i\right)_{i+1} = C_{I^{*S}_{(1,\, n_{i+1}^*)}};$$

$$\left(C_{I^{*S}_{(1,\, n_{i+1}^*)}}\right) \cup \left(C_{I^{*S}_{(n_{i+1}^*,\, n_{i+1})}}\right) + C_{I^{N}_{(1,\, n+1)}}$$

Ţinînd seama de (62) avem :

$$\left(\bigcup_{k=1}^{m_i^*} B_k\right)_i = C_{I^{*S}_{(1,\, m_i^*)}}$$

Şi :

$$\left(C_{I^{*S}_{(1,\, m_i^*)}}\right) \subset \left(C_{I^{N}_{(1,\, n_{i+1})}}\right) \tag{63}$$

Raţionînd din aproape în aproape să presupunem că am ajuns la $\mathcal{R}_{n-1}$ şi $\mathcal{R}_n$. Avem relaţiile :

$$\mathcal{R}_{n-1} = \Phi; \quad \mathcal{A}_{n-1} \cap \mathcal{B}_{n-1} = \Phi; \quad \left(\bigcup_{i=1}^{n_{n-1}} A_i\right)_{n-1} \cap \left(\bigcup_{k=1}^{m_{n-1}} B_k\right) = \Phi$$

$$\left(\bigcup_{k=1}^{m_{n-1}^*}\right)_{n-1} \cup \left(\bigcup_{m_{n-1}}^{m_{n-1}} B_k\right)_{n-1} = \left(\bigcup_{k=1}^{m_{n-1}} B_k\right)_{n-1}$$

$$\mathcal{R}_n = \Phi; \quad \mathcal{A}_n \cap \mathcal{B}_n = \Phi; \quad \left(\bigcup_{i=1}^{n_n} A_i\right)_n \cap \left(\bigcup_{k=1}^{m_n} B_k\right)_n = \Phi$$

$$\left(\bigcup_{i=1}^{n_n^*} A_i\right)_n \cup \left(\bigcup_{n_n^*}^{n_n}\right)_n = \left(\bigcup_{i=1}^{n} A_i\right)_n$$

$$\left(\bigcup_{k=1}^{m^*_{n-1}} B_i\right)_{n-1} = \left(\bigcup_{i=1}^{n^*_n} A_i\right)_n \tag{64}$$

$$\left(\bigcup_{i=1}^{n^*_n} A_i\right)_n = C_{I^{*S}_{(1,\, n^*_n)}}; \quad \left(\bigcup_{i=1}^{n_n} A_i\right)_n = C_{I^{*S}_{(n^*_n,\, n_n)}}$$

$$\left(C_{I^{*S}_{(1,\, n^*_n)}}\right) \cup \left(C_{I^{*S}_{(n^*_n,\, n_n)}}\right) = C_{I^{N}_{(1, n_n)}}$$

Ţinînd seama de (64) avem :

$$\left(\bigcup_{k=1}^{m^*_n} B_k\right) = C_{I^{*S}_{(1,\, m^*_n - 1)}}$$

$$\left(C_{I^{*S}_{(1,\, m^*_{n-1})}}\right) \subset \left(C_{I^{N}_{(1, n_n)}}\right) \tag{65}$$

Reţinînd din raţionamentul din aproape în aproape relaţiile de tipul (61), (62), (65), avem lanţul cauzal calitativ chimic :

$$\left(C_{I^{*S}_{(1,\, m^*_1)}}\right) \subset \left(C_{I^{*N}_{(1\ n_2)}}\right)$$

. . . . . .

$$\left(C_{I^{*S}_{(1, m^*_1)}}\right) \subset \left(C_{I^{N}_{(1, n_{n+i})}}\right)$$

. . . . . .

$$\left(C_{I^{*S}_{(1, m^*_n - 1)}}\right) \subset \left(C_{I^{N}_{(1, n_n)}}\right)$$

Vom considera mulţimile :

$$M_{(1, m^*_2)} = (1, \ldots, m^*_1); \quad M_{(1, n_2)} = (1, \ldots, n_2)$$

Din punct de vedere chimic avem relaţia :

$$M_{(1, m^*_2)} \subseteq M_{(1, n_2)}$$

Vom considera de asemenea mulţimile : $M_{(1, m_i)}$, $M_{(1,\, m^*_{i+1})}$, . . . , $M_{(1,\, m^*_{n-1})}$, $M_{(1,\, n_n)}$ cu relaţiile analoge :

$$M_{(1,\, m^*_i)} = (1, \ldots, m^*_i)$$

$$M_{(1,\, n_{i+1})} = (1, \ldots, n_{i+1})$$

$$M_{(1,\, m^*_i)} \subseteq M_{(1,\, m_{i+1})}$$

. . . . . .

$$M_{(1,\, m^*_{n-1})} = (1, \ldots, m^*_{n-1})$$

$$M_{(1,\, n_n)} = (1, \ldots, n_n)$$

$$M_{(1,\, m^*_{n-1})} \subseteq M_{(1, n_n)}$$

Acestor mulțimi li se pot atașa relațiile :

$$m_1^* < n_2 ; \ldots ; m_i^* < n_{i+1} ; \ldots ; m_{n-1}^* < n_n$$

Vom avea relațiile care caracterizează lanțul cauzal chimic :

$$\left(\bigcup_{i=1}^{n-1} M_{(1,\, m_i^*)}\right) \subset \left(\bigcup_{(=1}^{n-1} M_{(1,\, n_{i+1})}\right) \tag{66}$$

$$\sum_{i=1}^{n-1} m_i^* < \sum_{i=1}^{n-1} n_{i+1}$$

b) *Lanț cauzal asociat reacțiilor chimice scrise gravimetric prin mulțimi.* În urma raționamentelor și calculelor ca la paragraful 4. a se ajunge la :

$$\left\{C_{I_{(1,\, m_1^*)}}^{*S}\right\} \subset \left\{C_{I_{(1,\, n_2)}}^{N}\right\}$$

. . . . . .

$$\left\{C_{I_{(n,\, m_i^*)}}^{*S}\right\} \subset \left\{C_{I_{(1, n_{i+1})}}^{N}\right\}$$

. . . . . .

$$\left\{C_{I_{(1,\, m_{n-1}^*)}}^{*S}\right\} \subset \left\{C_{I_{(1,\, n_n)}}^{N}\right\}$$

Relațiile de mai sus definesc un lanț cauzal de experimente gravimetrice asociat reacțiilor chimice și scris prin mulțimi.

II. Concluzii

A fost descrisă reacția chimică din punct de vedere clasic.
A fost introdusă noțiunea de cauză nestrictă și strictă.
și a fost descrisă cauzal reacția chimică.
Același lucru a fost făcută pentru experimentul gravimetric.
A fost introdusă noțiunea de lanț cauzal.

BIBLIOGRAFIE

(1) *M. Nicolescu* ; *N. Dinculeanu* ; *S. Marcus* : Manual de analiză matematică, vol. I. Ed. Did. și Ped. Buc. 1963
(2) *M. Nicolescu* : Funcții reale șielemente de topologie, Ed. Did. și Ped. Buc. 1968.
(3) *Magda Petroveanu, M. Herșcovici* : Istoria chimiei, Ed. Did. și Ped. Buc. 1967.

FERITELE. STRUCTURĂ, PROPRIETĂȚI, APLICAȚII

N. REZLESCU, Iași

Introducere

Materialele magnetice stau la baza progreselor tehnicii moderne Astăzi, cunoștințele teoretice asupra fenomenelor magnetice au ajuns la un stadiu foarte avansat. Aceste cunoștințe au dat informații valoroase pentru obținerea unor materiale magnetice noi, cum este cazul feritelor, care și-au găsit aplicații în tehnica actuală. În aparatura și instalațiile moderne de televiziune, de radio, de automatizări, în mașinile electronice de calcul, în tehnica microundelor, se utilizează din ce în ce mai mult piese și subansambluri cu ferite.

În cursul ultimelor trei decenii, cele mai importante progrese în studiul magnetismului au fost realizate în domeniul oxizilor magnetici. De la introducerea lor în practică, fapt ce se datorește în mare parte lui Snoek [1], aceștia au căpătat un continuu interes ca urmare a parametrilor lor magnetici superiori [1, 2].

Rezistivitatea relativ mare a acestor materiale, care fac neglijabil efectul curenților turbionari, a permis aplicarea lor cu succes în tehnica frecvențelor înalte și foarte înalte [3]. În acest domeniu de frecvențe se foloseau pînă în prezent materiale magnetice dielectrice de tipul ferocartului, sub formă de pulbere de fier, în care granulele sînt separate prin lianți dielectrici. Din cauza cantității reduse a materialului feromagnetic, reducere care progresează cu frecvența, permeabilitatea acestor materiale este mică, devenind ineficace la frecvențe înalte.

Termenul de „ferită" include toți compușii magnetici pe bază de oxizi metalici, în care principalul constituent este oxidul de fier. Proprietățile magnetice ale feritelor au fost descoperite încă din 1878 (4); în 1909 se obține patentul asupra procedeului de preparare a lor [5]. Dar la acea epocă, permeabilitatea magnetică a feritelor era de ordinul a numai cîteva zecimi de unitate, din care cauză ele nu puteau concura cu substanțele feromagnetice clasice. Au trebuit să treacă cîteva decenii pînă ce feritele să-și ocupe locul meritat între substanțele magnetice.

Studiul teoretic al proprietăților megnetice ale oxizilor feromagnetici a făcut de asemenea importante progrese; acestea sînt datorate în special lucrărilor lui L. Néel [6]. Numeroase proprietăți ale oxizilor feromagnetici sînt, la ora actuală, chiar mai bine studiate decît proprietățile corespunzătoare ale substanțelor feromagnetice metalice. Așa de exemplu, valoarea magnetizării de saturație a unui oxid de compoziție chimică dată, poate fi prevăzută într-o manieră cu mult mai precisă decît magnetizarea unui metal sau aliaj.

Feritele sînt importante prin aceea că, spre deosebire de materialele magnetice obișnuite, ele nu sînt metalice ci materiale ceramice reprezentative, avînd prticularități specifice acestui tip de material, prezintă o înaltă duritate și în același timp sînt foarte fragile; se supun prelucrării numai cu un anumit tip de abraziv; prepararea lor, bazată pe tehnologia ceramică, are loc la temperaturi mai mici decît temperatura lor de topire sau descompunere. Feritele se mai numesc ceramice magnetice [5].

O calitate principală a feritelor este costul redus al materiilor prime utilizate la fabricarea lor. Din cele trei metale feromagnetice (fierul, nichelul, cobaltul), numai fierul se găsește în cantități mari, celelalte

două fiind deficitare sau strategice. Feritele evită în mare măsură folosirea metalelor deficitare sau le foloseşte în cantitate redusă.

Lucrarea de faţă îşi propune prezentarea structurii, proprietăţilor magnetice şi electrice şi a aplicaţiilor feritelor.

1. Structura feritelor

După criteriul folosit, feritele se pot clasifica în mai multe moduri [7]. Pentru cel ce le foloseşte, diferenţa se referă la proprietăţile magnetice. Astfel, noi avem ferite pentru joasă frecvenţă, pentru frecvenţe medii, pentru înaltă frecvenţă; ferite cu ciclul de histerezis rectangular; ferite pentru magneţi etc.

După structura în care cristalizează, feritele se pot împărţi în trei categorii:

— cu structură spinel
— cu structură hexagonală
— cu structură granat

1.1. *Feritele cu structură spinel* au formula chimică generală $MeFe_2O_4$, unde Me reprezintă un ion metalic bivalent, iar Fe un ion de fier trivalent. În cazul feritelor simple, Me reprezintă un ion al unuia din elementele de tranziţie Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} şi Mg^{2+}, ale căror raze ionice sînt apropiate. Cînd ionul bivalent este Fe^{2+}, avem de a face cu magnetita $Fe^{2+}O\ Fe_2^{3+}O_3$ sau Fe_3O_4. La feritele mixte, Me reprezintă o combinaţie de doi sau mai mulţi dintre aceşti ioni.

Numele de ferită „spinel" vine de la mineralul spinel $MgAl_2O_4$ de structură cristalină cubică, feritele $MeFe_2O_4$ avînd o structură identică cu a acestuia. Celula elementară conţine 8 molecule $MeFe_2O_4$ şi deci 32 poziţii pentru anioni (ioni de oxigen O^{2-}). Aceşti anioni sînt aproape în contact unii cu alţii, şi formează o reţea cubică cu feţe centrate. (Dar aceasta numai în primă aproximaţie; în realitate apar mici abateri de la reţeaua perfect cubică din cauză că forma ionilor este sferică şi nu cubică). În interstiţiile acestei structuri se găsesc cei 8 ioni Me^{2+} şi cei 16 ioni Fe^{3+}.

Această reţea posedă două feluri de poziţii interstiţiale pentru ionii metalici: poziţii tetraedrice, sau poziţii A, înconjurate de 4 ioni de oxigen şi poziţii octaedrice, sau poziţii B, înconjurate de 6 ioni de oxigen. Celula elementară a reţelei spinel (care poate fi divizată în 8 octanţi identici doi cîte doi) conţine 64 poziţii tetraedrice, din care numai 8 sînt ocupate de ionii metalici şi 32 poziţii octaedrice, din care numai 16 sînt ocupate.

În fig. 1 se dau poziţiile ionilor în doi octanţi alăturaţi ai celulei elementare. Sferele mari reprezintă ionii de oxigen. Sferele mici albe

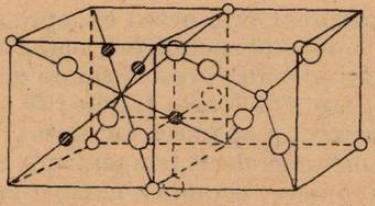


Fig. 1

reprezintă ionii metalici plasaţi în poziţii tetraedrice, iar sferele mici negre pe cei din poziţii octaedrice.

Feritele de tip spinel pot avea o structură „*normală*", cînd ionii bivalenți Me^{2+} ocupă locuri tetraedrice și ionii Fe^{3+} locuri octaedrice, și o structură „*inversă*", cînd ionii Me^{2+} se găsesc pe locuri octaedrice, iar ionii Fe^{3+} pe locuri tetraedrice și octaedrice (8 pe locuri A și 8 pe locuri B). Poate exista și o structură intermediară între cele două, cînd ionii metalici sînt distribuiți pe ambele poziții în mod arbitrar.

1.2. *Feritele cu structură hexagonală* formează o familie de oxizi feromagnetici a cărui reprezentant foarte cunoscut este ferita de bariu $BaO\ 6Fe_2O_3$ sau $BaFe_{12}O_{19}$.

Structura de tip $BaFe_{12}O_{19}$ este identică cu cea a magnetoblumbitei. Celula elementară conține 2 molecule $BaFe_{12}O_{19}$ și are forma unei prisme cu baza rombică. Prin alcătuirea a trei asemenea celule se observă imediat caracterul hexagonal al structurii cristaline.

Celula elementară este constituită din 10 straturi de oxigen; fiecare strat conține cîte 4 ioni, dar în fiecare al cincilea strat, un ion de oxigen este înlocuit printr-un ion de bariu. În această celulă elementară se regăsesc pozițiile octaedrice și tetraedrice ale structurii spinel (ele se găsesc în blocurile spinel formate de cei 16 ioni de oxigen ai celor 4 straturi complete); mai există și unele poziții particulare, delimitate de 5 ioni de oxigen, formînd o dublă piramidă cu baza triunghiulară. Ionii Fe^{3+} ocupă 4 poziții tetraedrice, 4 poziții octaedrice și 16 poziții particulare. Cum există 76 poziții tetraedrice și 38 poziții octaedrice disponibile în celula elementară, structura hexagonală este departe de a fi saturată.

Noi am examinat structura $BaFe_{12}O_{19}$; dar ionul de bariu poate fi înlocuit de alți ioni bivalenți ca stronțiu, calciul, plumbul, care au raze atomice apropiate de cea a bariului.

1.3. *Feritele cu structură granat* au formula chimică $Me_3Fe_5O_{12}$; ionul de fier este trivalent iar Me reprezintă ytriul (Y^{3+}) sau un alt metal de valența trei a cărui rază ionică este foarte apropiată de a ytriului.

Aceste ferite se clasează în rîndul feritelor din sistemul cubic la fel ca și spinele, dar au o structură mai complexă. Ele au aceeași structură ca granatul ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$). Celula elementară conține 8 molecule, adică 96 ioni de oxigen, 40 ioni Fe^{3+} și 24 ioni Me^{3+}. Ionii Me^{3+} ocupă centrul unor poziții particulare delimitate de 8 ioni de oxigen; 24 ioni Fe^{3+} ocupă poziții tetraedrice și 16 ioni poziții octaedrice. Fiecare oxigen este comun la 2 poziții particulare, la o poziție tetraedrică și la una octaedrică, deci este legat de doi ioni Me^{3+} și doi ioni Fe^{3+}.

Deosebirea față de structura spinel constă în aceea că aici nu avem o rețea compactă de oxigen, iar toate pozițiile octaedrice și tetraedrice sînt ocupate.

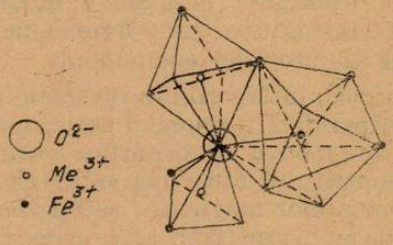


Fig. 2

Modelul simplificat al acestei structuri este dat în fig. 2 în care apare un singur ion de oxigen.

2. Prepararea feritelor

Probele de ferită policristalină sînt preparate printr-o metodă de ardere asemănătoare cu cea care se foloseşte la produsele ceramice (8) Această metodă cuprinde următoarele operaţii. Materiile prime (oxizi metalici, carbonaţii sau alţi compuşi) din care va fi formată ferita printr-o reacţie în stare solidă, sînt amestecaţi pentru a obţine un amestec omogen. Amestecarea se poate face într-o moară cu bile. Dacă materiile prime conţin particule de dimensiuni mari, în moara cu bile are loc şi măcinarea lor, obţinîndu-se o pudră foarte fină. După introducerea unui liant (apa, de obicei) în această pudră, ea este presată în formele necesare. Feritele astfel presate se introduc într-un cuptor şi se supun la o temperatură între 1000 şi 1400°C, un anumit timp; temperatura şi timpul de ardere (sinterizare) depind de natura ionilor care intră în ferită, de dimensiunea şi forma particulelor de pulbere şi de proprietăţile ce dorim să le imprimăm feritei.

De exemplu, feritele de cupru se prepară la temperaturi în jurul a 1000°C, în timp ce feritele de magneziu la temperaturi de 1400°C. Dacă vrem ca ferita să fie mai conductoare, prepararea se face la o temperatură mai înaltă (pentru ca să existe o cantitate mare de ioni Fe^{2+}).

De asemenea atmosfera de sintetizare şi modul de răcire (lent sau rapid) depind de natura ionilor din ferită.

Pentru a obţine o probă chimic omogenă, uneori are loc înainte de sintetizare o presinterizare, care constă în supunerea prafului de ferită bine omogenizat, la o temperatură de aproximativ 1000°C, după care se macină din nou, se amestecă cu liantul şi se presează în formele necesare. Pentru ca reacţia chimică de sintetizare să aibă loc complet, trebuie ca particulele să fie foarte fine.

Sintetizarea nu dă un material oricît de dens, ci un produs care prezintă o anumită porozitate. Porozitatea unei ferite este volumul relativ de pori pe care-i conţine. O temperatură mai ridicată dă un material mai dens.

Se pot obţine şi ferite monocristaline pe care se fac importante studii fizice, dar prepararea lor este foarte dificilă.

3. Proprietăţile magnetice ale feritelor

3.1. *Magnetizarea de saturaţie*

Să vedem mai întîi care este originea magnetismului feritelor. Se ştie că în corpurile feromagnetice acţionează aşa numitele forţe de schimb pozitive, care duc la orientarea paralelă a momentelor magnetice ale atomilor vecini. Magnetizarea unui corp feromagnetic va fi dată de suma momentelor magnetice ale atomilor componenţi.

În antiferomagnetice, interacţiunea de schimb este negativă, ceea ce duce la orientarea antiparalelă a momentelor magnetice vecine. Néel [6] consideră că reţeaua magnetică a corpurilor antiferomagnetice poate fi considerată ca fiind constituită din două subreţele, A şi B, care cuprind fiecare totalitatea momentelor magnetice ce formează o reţea feromagnetică. Cele două subreţele au magnetizări egale şi de sens contrar, compensîndu-se reciproc. În exterior corpul antiferomagnetic se comportă ca un paramagnetic; în prezenţa unui cîmp exterior cele două subreţele sînt

puțin influențate, magnetizarea lor abătîndu-se puțin de la poziția antiparalelă.

Dacă cele două subrețele nu sînt identice, magnetizările lor spontane vor fi diferite și din diferența lor va apărea o magnetizare rezultantă. Este cazul corpurilor ferimagnetice (a feritelor). Deaceea ele se mai numesc și antiferomagnetice necompensate. Magnetizarea de saturație a feritelor este mult mai mică decît suma momentelor magnetice ale atomilor care o compun.

La ferite, o subrețea magnetică o formează ionii metalici de pe pozițiile tetraedrice (subrețeaua A) și cealaltă subrețea o formează ionii metalici de pe pozițiile octaedrice (subrețeaua B).

În ferite, deobicei magnetizarea subrețelei B este mai puternică decît magnetizarea subrețelei A, deci momentul rezultant va fi acela al ionilor din subrețeaua octaedrică. Acest lucru a fost mai întîi postulat de Néel [6] și apoi confirmat experimental pentru mai multe ferite.

În cazul feritelor spinel de structură inversă, momentul rezultant este acel al ionilor metalici bivalenți.

Un aspect interesant prezintă feritele mixte ce conțin zinc. Ca urmare a prezenței ionilor magnetici de zinc, magnetizarea subrețelei tetraedrice (ionii Zn^{2+} se plasează pe poziții tetraedrice) va fi mai slabă decît în cazul unei ferite simple. Prin urmare înlocuirea ionilor magnetici prin ioni nemagnetici de zinc duce la creșterea magnetizării de situație a feritei.

Sub temperatura Curie, feritele, ca și materialele feromagnetice, cuprind un număr mare de domenii de magnetizare spontană, domenii Weiss. Momentele magnetice rezultate ale diferitelor domenii sînt orientate statistic arbitrar, astfel încît magnetizarea totală a materialului în stare demagnetizată este nulă. La aplicarea unui cîmp magnetic exterior, momentele magnetice ale atomilor tind să se orienteze în direcția cîmpului aplicat. Dar direcția magnetizării spontane în interiorul unui domeniu nu este întîmplătoare ci este determinată de anumiți factori energetici. Acești factori, care determină direcția momentului de magnetizare spontană a domeniului are caracterul unor anizotopii : anizotropie magnetocristalină, determinată de structura cristalină a feritelor ; anizotropie magnetoelastică, determinată de modificarea dimensiunilor feritei sub acțiunea cîmpului magnetic (magnetostricție) ; anizotropie magnetostatică (de demagnetizare) ; la suprafața feritei magnetizate, întreruperea circuitului magnetic conduce la formarea unor „poli liberi" magnetici, care produc un cîmp demagnetizant în aceasta.

Două domenii uniform magnetizate sînt separate printr-un strat subțire în care direcția de magnetizare se schimbă gradat. Un asemenea strat poartă numele de perete Bloch.

Inversia spinului la frontiera a două domenii Weiss nu este o inversie bruscă, care să necesite o energie de schimb mare. Direcția spinilor se schimbă progresiv (fig. 3) și componenta normală a magnetizării este

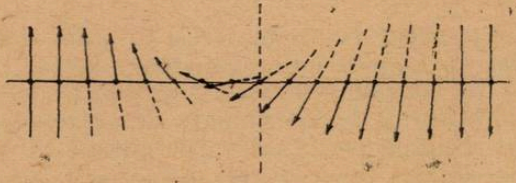


Fig. 3

continuă în interiorul peretelui. În fig. 3 este schiţată inversia spinului într-un perete Bloch care desparte două domenii cu magnetizare la 180°.

Aplicarea unui cîmp magnetic exterior influenţează structura magnetică a feritei. În mod obişnuit, sub influenţa unui cîmp exterior are loc o deplasare a pereţilor Bloch a domeniilor în sensul creşterii acelor domenii a căror magnetizare are direcţia identică sau apropiată de a cîmpului aplicat. Ferita se magnetizează în ansamblul ei în direcţia cîmpului. Era aşa numita magnetizare prin deplasarea pereţilor.

Am considerat mai sus cîmpul magnetic exterior paralel cu magnetizarea domeniilor. În general însă, în feritele policristaline şi mai ales în cele cu structură cubică, direcţia vectorilor de magnetizare spontană în interiorul domeniilor este foarte diferită. În acest caz, la aplicarea cîmpului exterior, în domeniile în care momentul magnetic diferă ca direcţie de aceea a acestui cîmp, va avea loc o orientare a momentelor magnetice ale domeniilor prin rotirea spinilor în direcţia cîmpului exterior. Este magnetizarea prin rotirea momentelor magnetice ale domeniilor.

Magnetizarea de saturaţie a feritelor scade cu temperatura, anulîndu-se la punctul Curie. Dăm în fig. 4 variaţia cu temperatură a magnetiză-

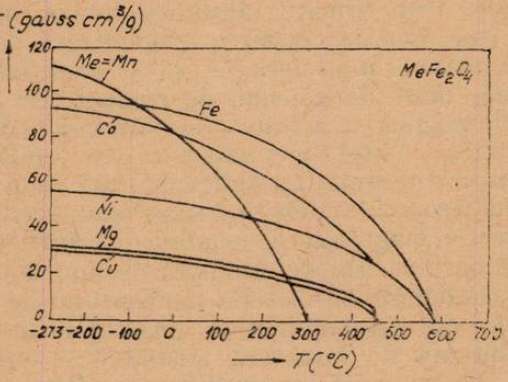


Fig. 4

rii de saturaţie, măsurată în gauss. cm^3/g, pentru cîteva ferite simple de structură spinel.

3.2. *Permeabilitatea iniţială*

Se defineşte ca permeabilitate iniţială μ_0 a unui material magnetic limita raportului dintre inducţie şi intensitatea cîmpului magnetic, cînd acesta din urmă tinde către zero

$$\mu_0 = \lim_{H \to 0} B/H.$$

Această definiţie se referă la un material în stare demagnetizată, cînd asupra lui se aplică un cîmp de intensitate foarte mică.

Dacă se ia în consideraţie numai procesul de magnetizare prin rotaţie, permeabilitatea va fi determinată de anizotropiile magnetice ale materialului. Dar, calculînd permeabilităţile iniţiale pe baza relaţiilor care iau în considerare numai procesul de magnetizare rotaţional, se găsesc totdeauna valori cu unul sau două ordine de mărime mai mici decît cele obţinute experimental. Explicaţia constă în contribuţia importantă a

mecanismului de magnetizare prin deplasarea pereților domeniilor, care se petrece chiar în cîmpuri foarte slabe.

Permeabilitatea inițială a feritelor depinde foarte mult de modul de preparare a lor, de forma și distribuția porilor, cît și de dimensiunea cristalelor [9].

Dăm în fig. 5 variația cu temperatura a permeabilității inițiale pentru cîteva ferite simple de structură spinel. Se observă că, în general,

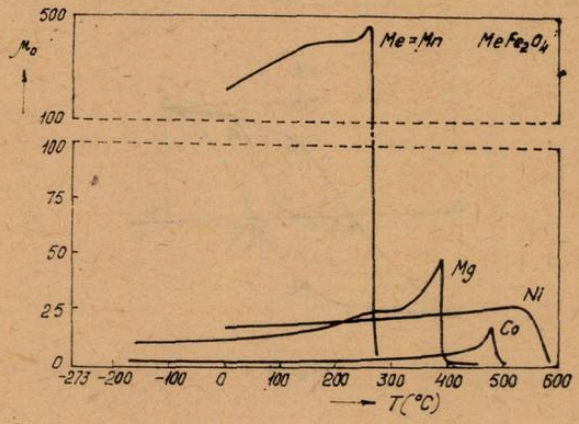


Fig. 5

permeabilitatea inițială crește cu temperatura, prezintă un maxim puțin sub punctul Curie și apoi scade rapid.

3.3. *Dezacomodarea*

Prin dezacomodarea feritelor se înțelege variația în timp a proprietăților magnetice ale acestora, în special a permeabilității inițiale.

Pentru o definire corectă a noțiunii de dezacomodare trebuie considerată ca stare inițială a feritei starea de demagnetizare. Se pot folosi două procedee pentru a aduce o ferită în starea de demagnetizare :

— se încălzește ferita peste temperatura Curie și se răcește apoi pînă la temperatura la care se măsoară dezacomodarea ;

— se magnetizează ferita în curent alternativ pînă la saturație și apoi se reduce amplitudinea cîmpului pînă la zero.

Dacă acum se măsoară permeabilitatea inițială se observă că ea scade exponențial în timp. Se definește în acest caz dezacomodarea prin relația :

$$S = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 \lg (t_2/t_1)},$$

unde μ_1 și μ_2 sînt permeabilitățile inițiale în momentele t_1 și t_2. Originea timpului se consideră momentul trecerii feritei prin temperatura Curie sau începutul aplicării cîmpului alternativ demagnetizant.

Această proprietate a feritelor are o deosebită însemnătate la aplicațiile lor, în special ca miezuri magnetice în bobinele circuitelor cu frecvență determinată, cînd permeabilitatea trebuie să fie foarte stabilă.

3.4. *Curba de magnetizare și ciclul de histerezis*

Curba de magnetizare dă variația inducției magnetice a unui material magnetic în funcție de cîmpul magnetic aplicat. La ferite, ca și la celelalte materiale feromagnetice, ea se împarte în trei regiuni (fig. 6) :

— regiunea reversibilă inițială O — A, care la feritele policristaline este determinată atît de procese de magnetizare prin deplasări reversibile ale pereților domeniilor, cît și prin procese de magnetizare rotațională,

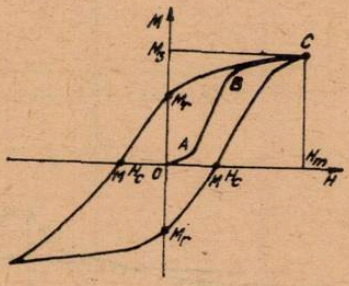


Fig. 6

tot reversibile. Contribuția fiecăreia dintre aceste forme de magnetizare depinde de compoziția feritei, de structura ei, de forma și mărimea cristalelor și porilor, forma și dimensiunile incluziunilor nemagnetice.

— regiunea ireversibilă A — B. Variația inducției este rapidă și curba are o pantă mare. Deplasările pereților au un caracter ireversibil. În această regiune ponderea principală o au procesele de magnetizare prin deplasarea pereților și în mai mică măsură rotația vectorilor de magnetizare. Prin reducerea dimensiunilor domeniilor de orientare inversă, pereții Bloch se apropie pînă la contopirea și dispariția lor.

— regiunea de saturație B — C. După dispariția pereților ferita cuprinde un singur domeniu, cu direcția magnetizării mai mult sau mai puțin apropiată de direcția cîmpului exterior. Din acest moment procesul de magnetizare are un caracter pur rotațional și reversibil. Ferita se apropie de saturație.

Ciclul de histerezis al feritelor (fig. 6) are forma asemănătoare cu cel al materialelor magnetice obișnuite. După ce corpul (ferita) a ajuns la magnetizarea de saturație M_s, dacă cîmpul magnetic descrește, magnetizarea nu urmează curba de magnetizare inițială ci rămîne puțin în urmă; cînd cîmpul magnetic ajunge la valoarea zero magnetizarea are o anumită valoare M_r numită magnetizare remanentă. Această magnetizare se anulează la un cîmp magnetic (de sens invers cîmpului inițial) H_c numit cîmp coercitiv. La creșterea mai departe a cîmpului de sens invers ferita se magnetizează în sensul acestui cîmp pînă ajunge la saturație. La anularea cîmpului ferita rămîne magnetizată M , magnetizare care dispare la o anumită valoare a cîmpului inițial H . Creșterea mai departe a cîmpului inițial magnetizează ferita, care ajunge din nou la saturație și ciclul se închide.

După forma ciclului de histerezis, feritele se împart în două categorii : ferite magnetic moi și ferite magnetic dure. Diferența constă în cîmpul

coercitiv, care la feritele moi nu depăşeşte 20 oerstezi în general, în timp ce la feritele dure el depăşeşte cîteva sute de oerstezi.

La feritele moi putem întîlni diferite forme a ciclului de histerezis (fig. 7):

— normal (fig. 7a), inducţia remanentă aproximativ jumătate din inducţia de saturaţie;

— rectangular (fig. 7b), indicaţia remanentă diferă foarte puţin de ceea de saturaţie;

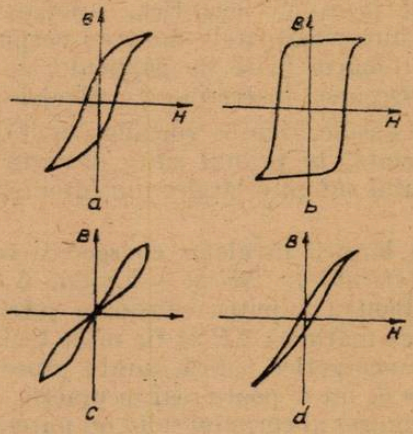


Fig. 7

— perminvar (fig. 7c), care prezintă o strangulare în apropierea originii axelor de coordonate;

— izoperm (fig. 7d), la care inducţia remanentă este foarte redusă în raport cu inducţia de saturaţie.

(urmare în nr. 11)

BIBLIOGRAFIE

1. *Snoek J. L.*, J. Phys. Rad. 12, p. 228 (1951).
2. *Parent* M., L'Onde Electrique 43, p. 540 (1963).
3. *Polder D.*, Proc. I.E.E. 97, p. 246 (1950).
4. *Gorter E. W.*, Proc. I. R E. 43, p. 1945 (1955).
5. *Evseev V. I.*, Electricestvo 9, p. 23 (1956)
6. *Néel L.*, Annales de Physique 3, p. 137 (1948).
7. *Calleu J* şi *Mexmain J.*, L'Onde Electrique 43, p. 592 (1963).
8. *Smit J.* şi *Wijn H.P.J.*, *Les Ferrites*, Dunod, Paris 1961.
9. *Rezlescu N.*, Teză de doctorat, Universitatea „Al. I. Cuza" Iaşi 1970.

STUDIUL ECHILIBRULUI STATISTIC AL SISTEMELOR DE PARTICULE ALCĂTUIND UN CORP SOLID

ADINA GOLDEMBERG,
Institutul Politehnic — Iași

1. Introducere

Proprietățile fizico-chimice care caracterizează substanțele condensate, sînt determinate de mișcarea particulelor care alcătuiesc aceste substanțe. În cadrul mecanicii cuantice, rezolvarea acestei probleme întîmpină dificultăți din următoarele motive : corpurile solide, conținînd sisteme cu un număr foarte mare de particule, au o densitate mare a nivelelor de energie. Desimea foarte mare a nivelelor energetice arată că, corpurile solide nu se găsesc, riguros vorbind, în stări staționare. Această afirmație este întemeiată, în primul rînd, datorită faptului că nivelele energetice ale sistemului suferă o lărgire din interacțiunea cu mediul care înconjoară sistemul.

O altă cauză a lărgirii nivelelor energetice rezultă din relația de nedeterminare a lui *Heisenberg* : $\Delta E\, \Delta t \sim h$, unde Δt este durata procesului de interacțiune. Pentru a putea considera stările sistemului practic staționare, ar trebui ca mărimea ΔE să fie mult mai mică decît distanța medie dintre nivelele energetice, adică durata procesului de interacțiune să fie foarte mare ceea ce nu se poate realiza practic.

Într-un studiu riguros al corpului solid nu putem deci pune problema determinării funcțiilor proprii și a valorilor proprii ale energiei, avînd un ansamblu incomplet de date necesare în determinarea acestor mărimi. Dacă sistemele cu număr mic de particule erau bine descrise de funcția de undă, în studiul sistemelor cu multe particule (corpuri solide) trebuie să folosim operatorul statistic numit „matrice a densității" care este analogul cuantic al funcției de distribuție din statistica clasică.

2. Definiție și proprietăți ale matricii de densitate.

Fie N subsisteme ale sistemului de particule, pe care îl analizăm, starea fiecărui subsistem fiind descrisă de funcția de undă $\psi^k (k = 1, 2, \ldots N)$. Alegem un set complet, ortonormat de funcții $\{\varphi_n\}$ după care se pot dezvolta funcțiile ψ^k :

$$\psi^k = \sum_n C_n^k \varphi_n, \quad k = 1, 2, \ldots n$$

Atunci, dată fiind o mărime fizică A, căreia îi corespunde operatorul $\hat{\mathbf{A}}$, valoarea sa medie pentru sistemul analizat va fi :

$$<\hat{\mathbf{A}}> = N^{-1} \sum_{k,m,n} C_m^{k*} C_n^k A_{mn}$$

unde :

$$A_{mn} = \int \varphi_m^* \hat{\mathbf{A}}\, \varphi_n \, d\tau$$

este integrală extinsă la toate argumentele lui ψ^k.

Definim matricea de densitate, prin elementele sale matriciale, în reprezentarea φ_n :

$$\rho_{mn} = N^{-1} \sum_k C_n^{k*} C_m^k$$

Deci valoarea medie a oricărei mărimi fizice A, pentru sistemul analizat, se poate scrie ca :

$$<\hat{\mathbf{A}}> = \sum_{m,\,n} A_{mn}\, \rho_{mn} = \mathrm{Tr}\left(\hat{\rho}\,\hat{\mathbf{A}}\right)$$

unde semnul Tr aplicat unui operator înseamnă suma elementelor diagonale într-o reprezentare dată.

De aici urmează cîteva proprietăţi directe ale matricii de densitate.

a) matricea ρ este hermitică

b) $\mathrm{T_r}\rho = 1$ şi $0 \leqslant \rho_{nm} < 1$

c) $\mathrm{T_r}\rho^2 \leqslant 1$ şi $|\rho mn| \leqslant 1$

d) Ecuaţia de mişcare a matricii ρ :

$$i\hbar\,\dot{\hat{\rho}} = [\hat{\mathbf{H}}, \hat{\rho}] \qquad \left(\dot{\hat{\rho}} = \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t}\right)$$

unde **H** este hamiltonianul sistemului.

e) Ecuaţia de mişcare pentru valorile medii ale operatorilor :

$$i\hbar \overline{<\hat{\mathbf{A}}>} = <[\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{H}}]>$$

3. Echilibrul statistic al sistemelor de particule din corpul solid.

Condiţia ca un sistem să fie în echilibru statistic este ca matricea de densitate care îl descrie, să fie constantă în timp, adică, din ecuaţia ei de mişcare trebuie să avem :

$$[\hat{\mathbf{H}}, \hat{\rho}] = \mathbf{O}$$

De aceea, în alegerea matricii de densitate care să descrie un sistem în stare de echilibru termodinamic, vom ţine seama de faptul că $\hat{\rho}$ nu trebuie să conţină nici un operator care să acţioneze asupra lui **H**, adică trebuie să fie o funcţie de **H**.

Se alege matricea de densitate ce descrie un sistem aflat în echilibru termodinamic sub forma :

$$\hat{\rho} = \exp\left(-q + \nu\hat{\mathbf{N}} - \beta\hat{\mathbf{H}}\right)$$

unde $\hat{\mathbf{N}}$ este operatorul număr de particule, $\beta = \dfrac{1}{K\,T}$ şi $\nu = \beta\mu$, μ fiind potenţialul chimic.

Constanţa q este adimensională. Datorită condiţiei :

$$\mathrm{Tr}\ \rho = 1$$

ea satisface relaţia :

$$\exp q = \mathrm{Tr} \exp\left(\nu\hat{\mathbf{N}} - \beta\hat{\mathbf{H}}\right)$$

Cantitatea $Z = \exp q$ se numește funcția de partiție a sistemului. Dacă ρ este matricea de densitate care descrie starea de echilibru atunci ea satisface atît ecuația lui *Bloch* :

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \beta} = -\hat{H}\hat{\rho}$$

cît și ecuația de mișcare :

$$\dot{\hat{\rho}} = 0$$

4. Aplicații

a) Fie $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ hamiltonianul sistemului în care $\hat{T}$ este operatorul energie cinetică, iar $\hat{V}$ operatorul energie potențială. Să calculăm funcția de partiție a unui sistem descris de acest hamiltonian și aflat în stare de echilibru termodinamic :

$$Z = \mathrm{Tr}\,[\exp(\nu\hat{N} - \beta\hat{H})]$$

în ipoteza că sistemul este format din bosoni, între care există numai interacțiuni de tip biparticulă, hamiltonianul sistemului este :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \sum_k \varepsilon_k \hat{a}_k + \hat{a}_k +$$

$$+ \frac{1}{4} \sum_{r,s,m,n} < r\,s \mid v \mid m\,n > \hat{a}_r + \hat{a}_s + \hat{a}_m\,\hat{a}_n$$

unde $\hat{a}_k$ este operatorul de anihilare al particulei de energie ε_k, $\hat{a}_k^+$ este operatorul de creare al particulei de energie ε_k, iar $v(\vec{X}, \vec{X}')$ este potențialul interacțiunii biparticulă.

Exprimăm funcția de partiție Z cu ajutorul lui $e^{-\beta\hat{V}}$, care satisface ecuația *Bloch* și apoi găsim soluția ecuației Bloch prin metoda aproximațiilor succesive. Astfel, găsim pentru funcția de partiție expresia :

$$Z = Z_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n\,(n!)^{-1} \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^\beta d\beta_2 \ldots \int_0^\beta d\beta_n < \mathrm{T}\hat{V}(\beta_1) \ldots \hat{V}(\beta_n) >_0$$

unde **T** este operatorul cronologic, $< \ldots >_0$ este valoarea medie a operatorului respectiv pentru starea particulelor fără interacțiune ;

$$\hat{V}(\beta) = e^{\beta\hat{H}_0}\,\hat{V}\,e^{-\beta\hat{H}_0}$$

și

$$Z_0 = \mathrm{Tr}\,\{\exp(\nu\hat{N} - \beta\hat{H}_0)\}$$

Notînd :

$$\hat{a}(\beta) = e^{\beta\hat{H}_0}\,\hat{a}\,e^{-\beta\hat{H}_0}$$

$$\hat{a}^+(\beta) = e^{\beta\hat{H}_0}\,\hat{a}^+ e^{-\beta\hat{H}_0}$$

funcția de partiție Z capătă forma :

$$Z = Z_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{1}{4} \sum_{r,s,m,p=1}^{n} \prod_{K=1}^{n} \left(< r_k s_k | v | m_k p_k > \int_0^{\beta} d\beta_k \right) \times$$

$$\times < T \prod_{k=1}^{n} \left[\hat{a}^{+}_{r_k}(\beta_k) \hat{a}_{s_k}(\beta_k) \hat{a}_{m_k}(\beta_k) \hat{a}_{p_k}(\beta_k) \right] > 0$$

b) Să calculăm numărul n de bosoni sau fermioni dintr-un sistem aflat în echilibru termodinamic, sistem al cărui hamiltonian este $\hat{H}'$.

$$n = < \hat{a}^{+} \hat{a} > = \mathrm{Tr}\{\rho_0 \hat{a}^{+} \hat{a}\} = \frac{\mathrm{Tr}\{e^{-\beta \hat{H}} \hat{a}^{+} \hat{a}\}}{\mathrm{Tr}\{e^{-\beta \hat{H}}\}}$$

unde am notat $\hat{H} = \hat{H}' - \mu \hat{N}$, iar operatorii $\hat{a}$ și $\hat{a}^{+}$ satisfac relația :

$$\hat{a} \hat{a}^{+} - \eta \hat{a}^{+} \hat{a} = 1$$

cu

$$\eta = \begin{cases} 1 \text{ dacă particulele sînt bosoni} \\ -1 \text{ dacă particulele sînt fermioni.} \end{cases}$$

Notînd cu ε valoarea proprie a operatorului $\hat{H}$, într-o stare neexcitată, ω valoarea proprie pentru starea excitată, uniparticulă (în care se creează o particulă față de starea neexcitată) și folosind proprietatea de permutabilitate a operatorilor de sub semnul trasei, obținem :

$$n = \frac{1}{e^{\beta(\omega - \varepsilon)} - \eta}$$

c) Un alt exemplu îl constituie calculul energiei interne al unui sistem de N particule în echilibru termodinamic.

$$U = < \hat{H} > = \mathrm{Tr}\{\rho \hat{H}\} + \frac{\mathrm{Tr}\{\hat{H} e^{-\beta \hat{H}}\}}{\mathrm{Tr}\{e^{-\beta \hat{H}}\}}$$

Folosind dezvoltarea în serie a operatorului $e^{-\beta \hat{H}}$ și oprindu-ne la termenii de ordinul II (în ipoteza că cele N particule alcătuiesc un corp solid), obținem pentru energia internă a acestui sistem expresia :

$$U \cong \frac{1}{N} \mathrm{Tr}\, \hat{H} + \frac{\beta}{N^2} \left(\mathrm{Tr}\, \hat{H} \right)^2 - \frac{\beta}{N} \mathrm{Tr}\, \hat{H}^2$$

Capacitatea calorică la volum constant va fi dată de expresia :

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{K \beta^2}{N} \left[\mathrm{Tr}\, \hat{H}^2 - \frac{1}{N} \left(\mathrm{Tr}\, \hat{H} \right)^2 \right]$$

d) Susceptibilitatea diamagnetică a sistemelor de electroni. Dacă E este energia sistemului aflat în cîmpul magnetic $\mathcal{H}$, atunci momentul magnetic al unității de volum este :

$$\mathcal{M} = -\frac{\partial E}{\partial \mathcal{H}} = \frac{1}{\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial \mathcal{H}}$$

Z fiind funcția de partiție a sistemului aflat în stare de echilibru termodinamic. Atunci susceptibilitatea sistemului poate fi scrisă sub forma :

$$\chi = \frac{\mathcal{M}}{\mathcal{H}} = \frac{1}{\beta \mathcal{H} Z}\frac{\partial Z}{\partial \mathcal{H}}$$

unde am presupus cîmpul magnetic uniform. Dacă considerăm cei N electroni din sistem independenți, atunci funcția de partiție totală Z_T va fi : $Z_T = Z^N$, în care Z este funcția de partiție unielectronică. În această ipoteză, susceptibilitatea sistemului de N electroni este :

$$\chi_T = \frac{1}{\beta \mathcal{H} Z_T}\frac{\partial Z}{\partial \mathcal{H}} = N\frac{1}{\beta \mathcal{H} Z}\frac{\partial Z}{\partial \mathcal{H}} = N\chi$$

cu χ — susceptibilitatea unielectronică. În acest caz observăm că susceptibilitatea sistemului de electroni este complet determinată de susceptibilitatea unielectronică. Aceasta din urmă este determinată de funcția de partiție unielectronică, care este în același timp trasa soluției ecuației Bloch, în care $\hat{\mathbf{H}}$ este hamiltonianul unielectronic :

$$\hat{\mathbf{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{ie\hbar}{mc}\vec{A}\cdot V + \frac{e^2}{c^2}\vec{A}^2$$

unde $\vec{A}$ este potențialul vector, adică :

$$\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{\mathcal{H}} \times \vec{r}$$

Găsind soluția ecuației Bloch și notînd :

$$\gamma = \beta \mu_B \mathcal{H} \qquad \text{cu} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc},$$

obținem pentru susceptibilitatea diamagnetică unielectronică expresia :

$$\chi = -\frac{\mu_B}{\mathcal{H}}\left(\operatorname{cth}\gamma - \gamma^{-1}\right)$$

Pentru cazul particular al cîmpului slab, definit prin inegalitatea $\mathcal{H} \ll \ll \frac{1}{\beta\mu_B}$, putem reține din dezvoltarea în serie a funcției Langevin numai termenii lineari în γ. Deci pentru cîmpuri magnetice slabe, susceptibilitatea diamagnetică unielectronică devine :

$$\chi = -\frac{1}{3}\beta\mu_B^2$$

care coincide cu expresia dată de L. D. Landau, pentru susceptibilitatea diamagnetică unielectronică în cîmp magnetic slab.

RELATIVITATEA ÎN MECANICA CLASICĂ

Prof. *GHEORGHE VIEROȘANU*, București

1. După cum se știe, în mecanica clasică, a lui Newton, numai poziția mobilului este relativă, adică dependentă de sistemul de referință la care se raportează mobilul. În ce privește timpul cît se mișcă mobilul, spațiul străbătut de mobil și masa mobilului — care sînt de asemenea relative în mecanica relativistă, a lui Einstein — acestea sînt absolute în mecanica clasică, adică independente de sistemul de referință la care se raportează mobilul.

Dar și în mecanica clasică, relativitatea poziției mobilului atrage după ea și relativitatea unui întreg cortegiu de mărimi privitoare la mișcare, cum sînt viteza, accelerația, forța.

Studiul relativității acestor mărimi se face, după cum se știe, stabilind relația dintre valorile pe care acestea le capătă cînd mobilul se raportează la două sisteme de referință care se mișcă unul în raport cu celălalt.

În mod arbitrar, unul din aceste două sisteme se consideră fix, se numește *sistem absolut* și se notează cu S_a. Celălalt sistem, care se mișcă față de sistemul S_a se numește *sistem relativ* și se notează cu S_r.

Mișcarea mobilului M față de sistemul S_a se numește *mișcare absolută*, mișcarea aceluiași mobil M față de sistemul S_r se numește *mișcare relativă*, iar mișcarea sistemului S_r față de sistemul S_a se numește *mișcare de transport*.

Pentru facilitarea studiului, se ia ca mobil un punct material M, iar în ce privește mișcarea de transport, se ia în considerație punctul geometric din spațiu, M_r, solidar cu sistemul S_r și coincident cu punctul material mobil M la momentul considerat.

2. *Relativitatea vitezei.* Teoria și experiența arată că între *viteza absolută* $\vec{v}_a$ (a mobilului M față de S_a), *viteza relativă* $\vec{v}_r$ (a aceluiași mobil M față de S_r) și *viteza de transport* $\vec{v}_t$ (a punctului geometric M_r față de S_a) există la orice moment și în orice împrejurare relația :

$$\vec{v}_a = \vec{v}_r + \vec{v}_t \tag{1}$$

Relația (1) arată că viteza absolută $\vec{v}_a$ este egală cu suma vectorială a vitezelor relativă $\vec{v}_r$ și de transport $\vec{v}_t$.

3. *Relativitatea accelerației.* a) Cazul cînd mișcarea de transport (a sistemului S_r față de sistemul S_a) este o mișcare de translație pură. Teoria și experiența arată că în acest caz, între *accelerația absolută* $\vec{a}_a$ (a mobilului M față de S_a), *accelerația relativă* $\vec{a}_r$ (a aceluiași mobil M față de S_r) și *accelerația de transport* $\vec{a}_t$ (a punctului geometric M_r față de S_a) există la orice moment o relație asemănătoare cu aceea între viteze, adică :

$$\vec{a}_a = \vec{a}_r + \vec{a}_t \tag{2}$$

b) Cazul cînd mișcarea de transport (a sistemului S_r față de sistemul S_a) include și o rotație. Teoria și experiența arată că în acest caz, accelerațiile $\vec{a}_r$ și $\vec{a}_t$ nu mai completează, în general, prin însumare vectorială, accelerația $\vec{a}_a$ și că mai este nevoie pentru completare de încă o accelera-

ție $\vec{a}_c$ numită *accelerația Coriolis*. În acest caz, relația dintre accelerații devine :

$$\vec{a}_a = \vec{a}_r + \vec{a}_t + \vec{a}_c \tag{3}$$

Relația (3) arată că, în cazul general, accelerația absolută ($\vec{a}_a$) este egală cu suma vectorială a accelerațiilor relativă ($\vec{a}_r$), de transport ($\vec{a}_t$) și Coriolis ($\vec{a}_c$).

Relația (3) mai poate fi scrisă :

$$\vec{a}_r = \vec{a}_a + (-\vec{a}_t) + (-\vec{a}_c) \tag{4}$$

4. *Explicarea apariției accelerației* $\vec{a}_c$. Dacă mișcarea de transport (a sistemului S_r față de sistemul S_a) include și o rotație, diferitele puncte geometrice M_r (solodare cu sistemul S_r), care vor coincide cu punctul material mobil M în mișcarea sa, nu mai au la un moment dat aceeași viteză liniară (ca la mișcarea de translație pură) ci viteze care variază cu distanța lor r față de axa de rotație a sistemului S_r). Viteza $\vec{v}_{M_r}$ a punctului geometric M_r tinde deci să varieze atît cu timpul t cît și cu distanța r. Variația acestei viteze cu timpul t dă naștere accelerației de transport $\vec{a}_t$ iar variația ei cu distanța r dă naștere accelerației Coriolis $\vec{a}_c$.

Se demonstrează că accelerația $\vec{a}_c$ este dată de relația :

$$\vec{a}_c = 2\vec{\omega} \times \vec{v}_r \tag{5}$$

în care $\vec{\omega}$ — viteza unghiulară de rotație a sistemului S_r, iar $\vec{v}$ — viteza relativă a mobilului M.

Modulul accelerației $\vec{a}_c$ este dat de relația :

$$a_c = 2\ \omega\ v_r\ \sin \vec{\omega}, \vec{v}_r \tag{6}$$

Relația (6) arată că accelerația a_c devine nulă în 3 cazuri : 1) cînd $\omega = 0$; 2) cînd $v_r = 0$ și 3) cînd $\sin(\vec{\omega}, \vec{v}_r) = 0$ (deci cînd $\vec{v} \| \vec{\omega}$).

5. *Relativitatea forței.* Considerînd forța drept cauză a oricărei accelerații și mărimea ei egală cu produsul dintre masa mobilului și accelerația lui, va trebui să atribuim toate accelerațiile din relațiile (3) și (4) unor forțe pe care le vom însemna și numai după cum urmează : $\vec{F} = m\vec{a}_a$ — *forța absolută*, $\vec{F}_r = m\vec{a}_r$ — *forța relativă*, $\vec{F}_t = m\vec{a}_t$ — *forța de transport*, $\vec{F}_c = m\vec{a}_c$ — *forța Coriolis*, $-\vec{F}_t = -m\vec{a}_t$ = *forța de inerție de transport* și $-\vec{F}_c = -m\vec{a}_c$ = *forța de inerție Coriolis.*

Dacă vom multiplica toți termenii relațiilor (3) și (4) cu m, masa mobilului, și dacă vom introduce notațiile de mai sus, relația (3) va deveni :

$$\vec{F}_a = \vec{F}_r + \vec{F}_t + \vec{F}_c \tag{7}$$

iar relația (4) va deveni :

$$\vec{F}_r = \vec{F}_a + (-\vec{F}_t) + (-\vec{F}_c) \tag{8}$$

Relația (7) trebuie interpretată în sensul că forțele $\vec{F}_r$, $\vec{F}_t$ și $\vec{F}_c$ din membrul II sînt componente al forței $\vec{F}_a$, care se obțin descompunînd această forță după direcțiile și sensul accelerațiilor $\vec{a}_r$, $\vec{a}_t$ și $\vec{a}_c$.

Relația (8) arată că, dată fiind forța absolută $\vec{F}_a$, (căreia i se atribuie accelerația $\vec{a}_a$), pentru a se obține forța relativă $\vec{F}_r$ (căreia i se atribuie accelerația $\vec{a}_r$) este necesar să se adauge vectorial la forța $\vec{F}_a$ încă două forțe, $-\vec{F}_t$ și $-\vec{F}_c$ (cărora li se atribuie accelerațiile $-\vec{a}_t$ și $-\vec{a}_c$). Aceste două forțe din urmă sînt numite de fizicieni *forțe de inerție*.

Forța de inerție a lui Coriolis se poate exprima, avîndu-se în vedere relația (5), prin formula:

$$-\vec{F}_c = -m\vec{a}_c = -2m\vec{\omega} \times \vec{v}_r = 2m\vec{v}_r \times \vec{\omega} \qquad (9)$$

Relația (9) arată că forța de inerție a lui Coriolis este perpendiculară atît pe $\vec{v}_r$ cît și pe $\vec{\omega}$, iar sensul ei este dat de regula burghiului drept. Ea face ca mobilul M să devieze de la direcția vitezei lui relative inițiale.

6. *Observații și comentarii.* a) În ce privește relativitatea forței, trebuie observat că problema este ceva mai complicată. Într-adevăr, după legea a 2-a (fundamentală) a dinamicii, forța este relativă ca și accelerația care i se atribuie, dar după legea a 3-a (a acțiunilor reciproce), forța este absolută deoarece ea nu depinde de sistemul material la care se raportează mobilul, ci de corpurile (sistemul material) cu care acesta interacționează. După cum se vede, între cele două legi există o contradicție în privința relativității forței.

Pentru a elucida această contradicție vom recurge la următoarele două noțiuni: 1) noțiunea de „*forță reală*" și 2) noțiunea de „*sistem de referință inerțial*".

1) Vom numi forță reală orice forță care izvorăște din acțiunea reciprocă a corpurilor. O forță aplicată asupra mobilului este deci reală dacă provine de la un corp (sistem material) cu care mobilul interacționează. La o forță reală aplicată asupra lui, mobilul reacționează exercitînd și el asupra corpului de la care aceasta provine, o forță tot reală egală și de sens contrar.

2) Vom numi sistem de referință inerțial acel sistem material față de care nici un mobil (punct material) nu poate căpăta în nici o împrejurare o accelerație $\vec{a}$, decît dacă este acționat de o forță reală $\vec{F} = m\vec{a}$, rezultînd din compunerea tuturor forțelor reale pe care le exercită asupra mobilului corpurile cu care acesta interacționează.

Orice sistem material care se mișcă fără accelerație (deci rectiliniu și uniform) față de un sistem inerțial este și el tot un sistem inerțial.

Orice sistem material care se mișcă cu accelerație față de un sistem inerțial este un sistem *neinerțial*.

În mecanică și în astronomie se ia ca sistem inerțial cu bune rezultate, Soarele.

Pămîntul, care execută față de Soare (deci față de un sistem inerțial) o mișcare de rotație și o mișcare de revoluție (deci mișcări cu accelerație) este un sistem neinerțial. În problemele de ordin practic, Pămîntul se consideră însă ca un sistem inerțial.

Vehiculele, care execută în general față de Pămînt și implicit față de Soare, mișcări cu accelerație, sînt prin excelență sisteme neinerțiale.

Avînd precizate aceste noțiuni, să reluăm problema relativității forței (tratată la parag. 5).

Să considerăm cazul cînd dintre cele două sisteme de referință, S_a și S_r, primul este inerțial iar al doilea neinerțial. În acest caz, forța absolută $\vec{F}_a$ este — conform celor arătate mai sus — o forță reală provenind de la corpurile cu care mobilul interacționează și la care el reacționează, dar forțele de inerție $-\vec{F}_t$ și $-\vec{F}_c$ care trebuiesc adăugate vectorial la forța reală $\vec{F}_a$ pentru a se obține forța relativă $\vec{F}_r$ (v. relația 8), nu sînt reale, deoarece nu provin de la nici un corp și la ele mobilul nu reacționează. Forțele de inerție $-\vec{F}_t$ și $-\vec{F}_c$ apar și dispar o dată cu accelerațiile $\vec{a}_t$ și $\vec{a}_c$ ale punctului geometric M_r solidar cu sistemul neinerțial S_r și coincident cu punctul material mobil M.

Cu toate acestea, pentru sistemul neinerțial S_r (recte pentru un observator O_r solidar cu sistemul S_r), forțele de inerție $-\vec{F}_t$ și $-\vec{F}_c$ sînt cvasi (ca și) reale deoarece lor li se atribuie accelerațiile $-\vec{a}_t$ și $-\vec{a}_c$, care sînt ca și reale pentru acest sistem. Pentru sistemul inerțial S_a (recte pentru un observator O_a solidar cu sistemul S_a), forțele de inerție $-\vec{F}_t$ și $-\vec{F}_c$ sînt însă inexistente.

Din relațiile (7) și (8) se poate ușor vedea că de fapt forțele de inerție $-\vec{F}_t$ și $-\vec{F}_c$ care acționează, în cazul general, asupra mobilului M, cînd acesta se raportează la sistemul neinerțial S_r, nu fac altceva decît să neutralizeze componentele $\vec{F}_t$ și $\vec{F}_c$ ale forței reale $\vec{F}_a$, rămînînd astfel efectivă pentru sistemul S_r numai componenta $\vec{F}_r$.

c) Trebuie observat că denumirea de „forță de inerție" este dată, din păcate, de diferiți autori, la trei feluri de forțe de naturi cu totul diferite și anume :

1) Fizicienii dau această denumire, după cum s-a arătat mai sus, forțelor $-\vec{F}_t$ și $-\vec{F}_c$ care acționează complementar (pe lîngă forța reală $\vec{F}_a$) asupra mobilului, cînd acesta se raportează la un sistem de referință neinerțial.

2) Matematicienii (școala V. Vîlcovici) numesc forțele $-\vec{F}_t$ și $-\vec{F}_c$ de la punctul 1, *forțe complementare*. Ei au rezervat denumirea de „forță de inerție" pentru forța reală de reacțiune, $-\vec{F} = -m\vec{a}$, pe care orice mobil acționat de o forță acceleratoare reală $\vec{F} = ma$, o exercită asupra corpurilor (legăturii) de la care provine această forță acceleratoare.

3) În sfîrșit, unii autori mai folosesc denumirea de „forță de inerție" și pentru forța fictivă de calcul cunoscută în mecanică sub numele de *„forța lui D'Alembert"*. Iată ce este cu această forță.

Pentru facilitarea calculelor, se obișnuiește ca o problemă de dinamică, în care este vorba de un mobil acționat de o forță acceleratoare reală $\vec{F} = m\vec{a}$, să se trateze ca o problemă de statică, aplicînd asupra mobilului pe lîngă forța reală $\vec{F} = m\vec{a}$ și o forță fictivă egală și de sens

contrar, $-\vec{F} = -m\vec{a}$. Această forță fictivă adăugată pentru necesități de calcul se numește forța lui D'Alembert.

d) Forța $-\vec{F}_t = -m\vec{a}_t$ de la punctul 1 și forțele $-\vec{F}_t = -m\vec{a}$ de la punctele 2 și 3 vor purta și denumirea de centrifuge dacă acceleraţiile respective $-\vec{a}_t$ și $-\vec{a}$ sînt și ele centrifuge, ceea ce se întîmplă cînd opusele lor $\vec{a}$, respectiv a sînt centripete.

Să ilustrăm cazurile acestea printr-un exemplu. Să considerăm un mobil asimilabil unui punct paterial M, aflat într-un vehicul. Dacă punctul geometric M, solidar cu vehiculul și coincident cu mobilul M capătă la un moment dat față de Pămînt (considerat ca sistem inerțial absolut) o acceleraţie centripetă $\vec{a}_t$ (ca urmare a intervenţiei unor forțe reale asupra vehiculului), mobilul M va căpăta și el concomitent, față de vehicul, o acceleraţie centrifugă $-\vec{a}_t$ ca și cum ar fi acționat de o forță centrifugă. Aceasta este forța centrifugă de inerție de transport $-\vec{F}_t = -m\vec{a}_t$.

e) În unele probleme de fizică se vorbește (fie în enunț, fie în operații) de o forță centrifugă aplicată asupra mobilului. Ne punem întrebarea: din care dintre cele trei categorii de forțe de mai sus face parte această forță?

Desigur că din categoria 2 nu poate face parte deoarece forța $-\vec{F} = -m\vec{a}$ din această categorie nu este aplicată asupra mobilului ci asupra legăturii. Rămîne ca ea să facă parte sau din categoria 1 sau din categoria 3. Pentru a o considera ca făcînd parte din categoria 1 (deci ca o forță centrifugă de inerție ($-\vec{F}_t = -m\vec{a}_t$) ar trebui să ne punem în situaţia particulară (uneori greu de imaginat) a observatorului O_r solidar cu sistemul neinerțial S_r, față de care apare această forță. De aceea, noi sîntem de părere ca forța centrifugă aplicată asupra mobilului, despre care se vorbește în unele probleme de fizică, să fie considerată în toate cazurile ca o forță fictivă de calcul (sau D'Alembert).

f) Credem că este util să arătăm aici și un mod simplu, intuitiv, de a deduce sensul în care acționează forța de inerție Coriolis. Dacă în mișcarea sa relativă, mobilul (punctul material) M se depărtează de axa de rotaţie a sistemului S_r, el va întîlni puncte geometrice M_r, solidare cu sistemul S_r, care au viteze liniare din ce în ce mai mari astfel că el va rămîne în urma acestora, deviind în sens invers sensului de rotaţie al sistemului S_r (acesta este de exemplu cazul vînturilor alizee cînd bat dispre Pol spre Ecuator și deviază spre Vest, adică în sens invers sensului de rotaţie al Pămîntului). Dacă din contră, mobilul (punctul material) M se apropie de axa de rotaţie a sistemului S_r, el va întîlni puncte geometrice M_r, care au vitezele liniare din ce în ce mai mici, astfel că el o va lua înaintea acestora, deviind în sensul rotaţiei sistemului S_r (acesta este, de exemplu, cazul vînturilor alizee cînd bat dinspre Ecuator spre Pol sau al corpurilor în cădere care deviază spre Est, adică în sensul rotaţiei Pămîntului.

g) În sfîrșit, să spunem cîteva cuvinte și despre așa zisa stare de imponderabilitate. Se știe că omul capătă senzaţia de stabilitate datorită interacţiunii dintre corpul său și suportul pe care stă: corpul omului apasă pe suport cu o forță egală cu greutatea lui (dacă suprafaţa suportului este orizontală) și suportul reacționează asupra corpului cu o forță egală și de sens contrar, care îi echilibrează greutatea.

Această senzație de stabilitate dispare cînd corpul omului nu mai interacționează cu niciun suport și cînd el rămîne la discreția greutății sale și cade. Această stare se numește „de imponderabilitate", denumire cu totul improprie, deoarece, după cum se vede, tocmai în această stare corpul omului rămîne la discreția greutății sale.

În această stare de așa zisă imponderabilitate se găsesc de exemplu : un om într-un lift căruia i s-a rupt cablul de suspendare și care cade cu accelerația gravitației ; un aviator care coboară în picaj cu o accelerație de asemenea egală cu aceea a gravitației ; un cosmonaut care se află într-o navă ce se mișcă circular și uniform în jurul Pămîntului etc. În toate aceste cazuri, omul cade independent de vehiculul în care se află. Efectul greutății omului este însă diferit în aceste trei cazuri. În cazul omului din lift și al aviatorului, greutatea lor acționează asupra modulului vitezei, mărindu-l continuu, iar în cazul cosmonautului, greutatea lui acționează asupra direcției vitezei, curbîndu-i traiectoria în mod uniform. De aceea și senzația este diferită în cazul al treilea, al cosmonautului, față de aceea din primul și al doilea caz, al omului din lift și al aviatorului în picaj.

S-ar putea susține că denumirea „de imponderabilitate" este justificată prin aceea că față de vechicul (lift, avion, navă), acționează asupra omului și forța de inerție de transport, $-\vec{F}_t = -m\vec{a}$, care îi echilibrează greutatea. Dar atunci, ar însemna să fie cu atît mai mult justificată această denumire pentru starea obișnuită cînd corpul omului interacționează cu suportul său și cînd greutatea lui este realmente echilibrată de reacțiunea suportului.

O adevărată stare de imponderabilitate ar fi aceea a unui cosmonaut cînd trece prin punctul din spațiu în care forțele de atracție gravitaționale exercitate asupra lui de către Pămînt, Lună, Soare și alte corpuri cerești, se echilibrează. În această situație nu ar mai rămîne să acționeze, eventual, asupra cosmonautului, decît forțe de altă natură decît gravitaționale.

ȘTIRI DIN LABORATOARELE LUMII

Compuși organici în spațiu. Un grup de astronomi americani — Dr. P. Palmer de la Universitatea din Chicago, Dr. B. Burkerman de la Universitatea din Maryland, D. Buhl și L. E. Snyder de la Observatorul Național de Radio-Astronomie — au reușit să dovedească prezența compușilor organici în spațiul interstelar. Studiind cu radiotelescopul cu diametrul de 43 m d la Green Bank, slaba emisie radio provenită de la explozia primordială care a dat naștere universului nostru acum cîteva zeci de miliarde de ani, savanții americani au observat linii de absorbție care s-ar datora prezenței între sursa de emisie radio și observatorii terestrii, a unor nori de materie, conținînd formaldehidă.

Liniile de absorbție ale formaldehidei au fost deja detectate în spectrele de emisie ale unor stele apropiate de soare. Totuși, în apropierea stelelor, moleculele de formaldehidă riscă să fie disociate de radiațiile cu energie mare, în domeniul u.v., de exemplu. De aceea, observarea formaldehidei în norii situați în spațiul interstelar, este interesantă, căci ea ar dovedi că această substanță organică poate să subziste în univers, fără să fie distrusă de radiațiile stelare.

Formladehida, $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \diagdown C = O$, este o substanță care ar putea constitui o etapă între materia inertă și materia vie. Ea nu este singura substanță organică detectată în spațiu. Au mai fost identificate și alte substanțe putînd constitui elementele primare ale vieții : amoniac, radicalul hidroxil și chiar vapori de apă. Dr. C. Ponnamperuma șeful departamentului de exobiologie de la NASA a putut să producă adenină, simulînd în laborator condițiile existente în atmosfera planetei Jupiter. Adenina este unul din constituenții ADN și ARN, acizii nucleici responsabili de transmiterea caracteristicilor ereditare ale ființelor vii. Pentru a obține aceste rezultate, el a utilizat numeroase surse de energie : radiații u.v. sau luminoase, radioactive, fascicule de electroni, etc. interacționînd într-o atmosferă de metan, amoniac și vapori de apă. Aceasta este compoziția actuală a atmosferei de pe Jupiter, dar este de asemenea compoziția presupusă a atmosferei terestre primare, la începuturile apariției vieții.

Venus : un soclu de oțel? Datele culese de sondele sovietice Venus 5 și Venus 6 prezintă o curioasă anomalie. Pentru aceeași altitudine, măsurătorile de temperatură și presiune, făcute de cele 2 sonde diferă sensibil. O extrapolare a acestor măsurători indică sub Venus 5 o temperatură la sol de 600° și o presiune de 140 atm și sub Venus 6 o temperatură la sol de 350° și presiune de 60 Atm.

Savanții sovietici au ales explicația cea mai simplă : cifrele transmise de altimetre nu indică altitudinea propriu zisă, ci distanța la sol. Este suficient deci să se admită că prima sondă a coborît într-un bazin adînc, iar a doua într-o regiune muntoasă. Dar pentru a împăca în acest mod rezultatele date de cele două sonde, ar trebui să existe pe Venus diferențe de nivel care să depășească 15 km. Ori astronomii americani consideră că astfel de diferențe nu pot exista pe Venus. Măturînd prin radar regiunile ecuatoriale ale planetei, ei au înregistrat variații de altitudine ce nu au depășit 2000 m. De altfel și motive teoretice, exclud diferențe de nivel atît de mari. Temperatura la suprafața planetei Venus este astfel încît rocile trebuie să aibă o mare plasticitate; presupunînd că s-ar putea forma, munții înalți s-ar înfunda imediat în straturile inferioare ale planetei. Pentru ca să se mențină, ar trebui sau să fie un fel de imense iceberguri de material ultra ușor plutind pe o mare de roci aproape topite sau, să aibă o bază de oțel. Astronomul Von R. Eshelman remarcă că astfel de idei țin mai mult de domeniul „science fiction".

Traducere din „Science et Vie 1970" de redactor *Olga Marinescu*

METODĂ ȘI APARAT ROTAȚIONAL PENTRU DETERMINAREA VÎSCOZITĂȚII LA GAZE.*

Studenții ORȚAN, EUGENIA COSTEA MARIA, MARIN GH.
și Prof. Dr. Docent *SĂVEANU LUCIUS*

Dintre parametri caracterizînd starea unui gaz, un rol important îl joacă viscozitatea gazului, măsurată prin mărimea fizică numită *„coeficient de viscozitate"*.

*) Elaborată în cadrul Cercului studențesc de Fizică din Institutul Pedagogic Constanța, această lucrare a obținut Premiul III pe țară la cea de a IX-a Conferință Națională a Cercurilor Științifice Studențești, Secția Matematică — Mecanică — Fizică, de la Timișoara.

Există diferite metode pentru determinarea viscozității la gaze. Colectivul lucrării a elaborat o metodă și a conceput un aparat pentru determinarea directă a coeficientului de viscozitate la gaze, cu posibilitatea de a putea varia ceilalți parametri de stare ai gazului considerat, ceea ce permite ca acest aparat să poată fi folosit pentru studii și cercetări de laborator.

1. *Baza teoretică a metodei.*

Se pleacă de la cunoscuta relație a lui I. Newton, care dă expresia forței elementare de frecare interioară într-un fluid:

$$dF_i = \eta \frac{dv}{dy} dA \qquad (1)$$

în care: η = coeficientul de viscozitate dinamică; $\frac{dv}{dy}$ = gradientul de viteză în raport cu distanța între straturile de fluid; y = distanța dintre straturile de fluid; dA = suprafața elementară de suprapunere a straturilor vecine de fluid.

Precum rezultă și din reprezentarea schematică a aparatului în fig. 1, principiul lui de funcționare se bazează pe antrenarea de către un

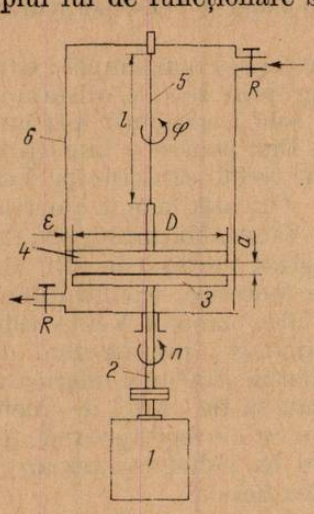


Fig. 1

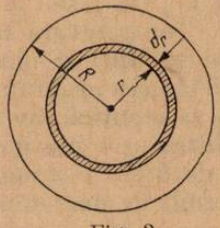


Fig. 2

disc rotitor inferior (3), a unui disc identic superior (4), acesta din urmă fiind suspendat de un fir metalic elastic (5). Antrenarea se face prin fenomenul de frecare interioară între straturile de gaz cuprins între cele două discuri paralele.

Considerînd, ca în fig. 2, o fișie circulară elementară pe suprafața discului, situată la distanța r de axa de rotație (centrul discului) și de grosimea dr, momentul elementar dM_i de antrenare vîscoasă corespunzător acestei fîșii va fi:

$$dM_i = dF_i . r \qquad (2)$$

sau ținînd cont de (1), avem: $dM_i = r . \eta \frac{dv}{dy} \cdot dA$

Dar: $$dA = 2\pi r . dr$$

şi înlocuind mai sus avem :

$$dM_i = 2\pi\eta . r^2 \cdot dr \frac{dv}{dy} \tag{3}$$

În cazul celor două discuri paralele expresia gradientului de viteză se poate scrie :

$$\frac{dv}{dy} = \frac{r.\omega}{a} \tag{4}$$

în care : ω = viteza unghiulară de rotaţie a discului antrenor (inferior); a = distanţa între discuri.

Înlocuind (4) în (3) se obţine :

$$dM_i = 2\pi\eta \frac{\omega}{a} r^3 \, dr$$

care prin integrare dă momentul forţelor de frecare între straturile de fluid pentru întregul disc :

$$M_i = 2 \, \pi\eta \frac{\omega}{a} \int_0^R r^3 \, dr$$

sau :

$$M_i = \frac{\pi}{2} \eta \frac{\omega}{a} R^4 \tag{5}$$

sau în funcţie de diametrul D al discurilor :

$$M_i = \frac{\pi}{32} \cdot \eta \cdot \frac{\omega}{a} \cdot D^4 \tag{6}$$

Datorită fenomenului de viscozitate, discul rotitor inferior va încerca să rotească pe cel superior, deplasîndu-l cu un unghi de răsucire ρ.

Conform teoriei elasticităţii solidelor, acest unghi va fi (în grade) :

$$\rho = \frac{180}{\pi} \frac{M_i \cdot l}{G \cdot Ip} \tag{7}$$

în care : l = lungimea firului de suspensie ; G = modulul de elasticitate transversală al firului ; Ip = momentul de inerţie polar al firului, care este de secţiune circulară.

Din (7) rezultă altă expresie pentru momentul de rotire prin forţe de frecare interioară (în gaz) :

$$M_i = \frac{\pi \cdot G \cdot Ip}{180 \; l} \varphi \tag{8}$$

Din egalitatea dintre expresiile (6) şi (8) rezultă expresia coeficientului de viscozitate care trebuie determinat :

$$\eta = \frac{8 \cdot G \cdot Ip \cdot a}{45 \cdot \omega \cdot D^2 \cdot l} \varphi \tag{9}$$

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

Făcîndu-se în relaţia (9) înlocuirile de mai jos, anume:

$$Ip = \frac{\pi d^4}{32}$$

$$\omega = \frac{\pi n}{30}$$

în care:

$$G = \frac{E}{2(1+\mu)}$$

d = diametrul firului de suspensie; n = turaţia de antrenare cu electromotor a discului rotativ inferior; E = modulul de elasticitate a lui Joung; μ = coeficientul lui Poissonn, se obţine:

$$\eta = \frac{1}{12n} \frac{E}{1+\mu} \left(\frac{d}{D}\right)^4 \frac{a}{l} \varphi, \tag{10}$$

sau, constatîndu-se că toate elementele din relaţia (10) afară de φ sînt constante ale aparatului şi notînd:

$$\frac{1}{12n} \frac{E}{1+\mu} \left(\frac{d}{D}\right)^4 \frac{a}{l} = k \tag{11}$$

se obţine:

$$\eta = k \cdot \varphi \tag{12}$$

în care k este o constantă a aparatului şi ea se poate calcula sau se poate determina experimental cu un gaz a cărui viscozitate este cunoscută.

2. Descrierea sumară a aparatului realizat.

Electromotorul 1 are la capătul arborelui său 2 un disc, 3 discul rotitor sau inferior, care se roteşte cu turaţia n constantă.

Discul 4 este atîrnat de un fir de oţel (E şi μ cunoscute) de diametru d cunoscut şi are diametrul D ca şi discul 3 cunoscut. Lungimea firului este l iar distanţa între discuri este a, ambele cunoscute.

Discurile şi firul se află într-un vas cilindric vertical etanş, diametrul fiind $D + \varepsilon$, în care se poate introduce şi scoate uşor orice gaz a cărui vîscozitate se măsoară.

Construcţia aparatului permite să se facă completările de rigoare astfel încît unghiul φ să fie practic foarte uşor de determinat, cu ajutorul unui vernier circular cu vizor, adaptat la capacul superior al cilindrului.

De asemenea poate fi uşor determinată distanţa a între discuri, cu ajutorul unui şurub micrometru montat tot pe partea superioară a aparatului. Cu o bună centrare a discurilor, se poate face foarte mică distanţa a, astlel încît să se poată determina vîscozitatea gazului chiar în stratul limită Prandtl, ceea ce este deosebit de important. Măsurătorile şi mînuirea aparatulul sînt uşor de executat.

Partea teoretică şi cea practică a acestei lucrări a fost elaborată în laboratorul de Mecanică al Institutui Pedagogic din Constanţa.

I.P.I. — c. 5778

43 459

Lei 3

SOCIETATEA DE ŞTIINŢE FIZICE ŞI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VII

11

NOIEMBRIE 1970

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI–66, TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

Conf. Dr. *Liviu Oniciu*, Cluj

1. Electronul hidratat 401

I. J. Vasilescu, D. Filipescu, Făgăraș

2. Instalație de laborator și sinteza acidului 2-naftol-1-carboxilic prin reacție Kolbe-Schmitt 409

Eugen Novicicov, București

3. Elemente de tehnologie a programării (V) 416

N. J. Ionescu-Pallas, București

4. Bazele electrodinamicii macroscopice 419

R. Maxim-Gazi, Iași

5. Mișcarea particulelor în magnetosferă 428

F. Csapo, I. Ardelean, Cluj

6. Studiul caracteristicii diodei tunel. 433

Dr. *Ioan Todoran*, Cluj

7. O nomogramă cu puncte alineate pentru evaluarea raportului dintre formula lui Planck și formula lui Wien 436

Dr. *F. Puskas*, Cluj

8. Construirea liniilor de forță ale dipolului electric cu o metodă grafică 440

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ.; **Teodor Bohățiel**, asist. univ., **Simion Bulgărea** prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicole Martalogu** conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor șef

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Volumul VII, nr. 11 noiembrie 1970

ELECTRONUL HIDRATAT

Conf. Dr. *LIVIU ONICIU*, Cluj

Electronul este o particulă elementară care a devenit familiară chimiştilor de multă vreme. În atomi, el compensează sarcina pozitivă a nucleului, iar în combinaţii, perechile de electroni asigură legătura chimică dintre atomi. Dacă un atom sau ion pierde electroni, are loc un proces de oxidare, iar dacă se înregistrează un cîştig de electroni, are loc o reducere. În urma unei excitări electrice, fotochimice sau termice atomii se ionizează, liberînd electroni, care prin încetinire pînă la energii termice, în apă, se hidratează; aceşti electroni se numesc electroni hidrataţi şi-i vom simboliza prin e_{aq}^-. Descoperirea lor tîrzie (1958) se datorează faptului că ei sînt greu de distins chimic de atomii de hidrogen; de multe ori în radiochimie şi în unele reacţii chimice obişnuite, e_{aq}^- a fost confundat cu atomul de hidrogen. De fapt, e_{aq}^- şi H constitue o pereche conjugată acido-bazică, în care e_{aq}^- reprezintă specia cu cea mai mare putere reducătoare. Descoperirea electronului hidratat a permis elucidarea multor mecanisme de reacţie în chimia radiaţiilor şi în fotochimie.

Electronul hidratat a fost decelat de radiochimişti în jurul anului 1958. Pînă la acea dată se credea că în apa iradiată cu raze X, γ sau electroni, unica specie reducătoare o constituie atomii de hidrogen. Descoperirea unor anomalii în mecanismul acestor reacţii a condus la concluzia existenţei a două specii reducătoare în apa iradiată cu radiaţii ionizante şi astfel existenţa electronului hidratat a început să capete o confirmare experimentală.

Cu mai bine de un secol în urmă, în 1864, Weyl găsea că metalele alcaline se solvă în amoniac lichid, dînd soluţii de culoare albastră, stabile, dacă erau pure. În 1908, Kraus făcea presupunerea că, în amoniacul lichid metalele alcaline se găsesc în echilibru cu cationii proprii şi electroni solvataţi. De atunci încoace, proprietăţile electronului amoniacat au fost mult studiate, prin metoda conductibilităţii, RPE, RMN şi spectroscopie optică, iar proprietăţile sale reducătoare mult exploatate în sinteza organică. În general metalele alcaline sînt dizolvate, iar electronii solvataţi sînt relativ stabili în amine şi eteri, lichide avînd constantă dielectrică mare şi proprietăţi donoare accentuate. Sărurile cristaline topite, soluţiile de metale în halogenuri alcaline topite şi sărurile de tetraalchilamoniu electrolizate, constituie de asemenea medii de stabilizare a electronului. Recent s-a descoperit că şi solvenţii aprotici, cum este de exemplu hexametilfosfaramida, formează cu metalele alcaline soluţii albastre, reducătoare, stabile cîteva ore.

Neavînd masă nucleară, electronul hidratat se transferă cu multă uşurinţă, ceea ce explică marea lui reactivitate şi stabilitatea redusă. Este indiscutabil agentul reducător cel mai simplu şi mai energic al apei, iar viaţa lui medie este de ordinul 10^2 μ sec. De aceea studierea electronului

hidratat a fost facilitată de apariţia acceleratorilor electronici avînd debite ale dozei mari şi pulsuri scurte, capabile să-i genereze în concentraţii mari. Azi, graţie acceleratorilor şi spectroscopiei reacţiilor rapide, cercetarea electronului hidratat a fost mult simplificată; este posibilă urmărirea dispariţiei benzii de absorbţie în intervale variind între aproximativ 10^{-6} şi 10^{-2} s. În anumite condiţii perioada de înjumătăţire a electronului hidratat poate fi mărită şi deci reactivitatea sa micşorată; descompunerea spectrului său oferă un minunat mijloc de măsurare a vitezelor de reacţie cu substanţele solubile în apă. Pînă în 1962, cînd spectrele acestea nu erau disponibile, chimiştii foloseau cinetica competitivă şi obţineau constante de viteză relative. Metoda a revelat multe din proprietăţile electronului hidradat şi a sugerat diverse metode noi de producere a lor.

2. Figura 1 reproduce spectrul de absorbţie al electronului hidratat, fotografiat de Hart şi Boag (1962), folosind un fascicul de electroni de 1,8 MeV, în pulsuri de 2 μsec, îndreptate asupra unei soluţii de carbonat de sodiu (a) şi apă dezaerată (b). Se observă prezenţa unui maxim bine definit în jurul valorii de 700 nm.

Mai simplă şi mai precisă decît tehnica spectrofotografică, spectrofotometria oferă şi posibilitatea obţinerii de date referitoare la cinetica reacţiei de consumare a electronului hidratat în reacţiile cu diverse combinaţii prezente în soluţia iradiată. În fig. 2 este reprodusă curba de descompunere a spectrului unei soluţii, care în momentul pulsului de iradiere avea o concentraţie de 18 nM e^-_{aq}, la o lungime de undă de 690 nm. Linia orizontală superioară este trasată cu 20 ms înainte de pulsul de raze X (avînd durata de 0,4 μ s) şi care corespunde unei transmisii luminoase de 100%. Prezenţa unor substanţe reactive faţă de e^-_{aq} accelerează descompunerea acestuia din urmă, iar efectul lor asupra curbei de descompunere serveşte ca bază pentru calcule cinetice. În general, se caută realizarea unor astfel

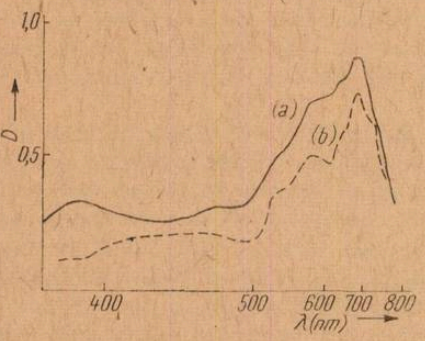


Fig. 1 Spectrul de absorbţie al e^-_{aq} în soluţii iradiate;
Na_2CO_3 0,05m (a) şi apă dezaerată (b).

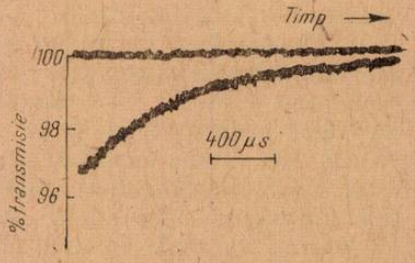


Fig. 2. Curba de descompunere a spectrului e^-_{aq} la pH = 8,3; 690 nm concentraţi iniţială 18 nMe^-_{aq}

de condiţii încît e^-_{aq} să se consume prin reacţii de ordinul I sau II (în raport cu e^-_{aq}), cînd constantele de viteză se pot obţine relativ uşor şi precis. Reacţiile de ordinul I au loc între electroni hidrataţi pe de-o parte şi solvat sau solvent pe de altă parte, iar cele de ordinul II prin combinarea a doi electroni hidrataţi între ei, cum se întîmplă de exemplu în soluţii alcaline saturate cu hidrogen:

$$e^-_{aq} + e^-_{aq} \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Pentru a ilustra metoda competitivă vom considera de exemplu reacția acidului cloracetic cu e^-_{aq}, și atomi de hidrogen :

$$ClCH_2COO + e^-_{aq} \rightarrow Cl^- + \cdot CH_2COO^-$$

$$ClCH_2COO^- + H \begin{cases} \nearrow H^+ + Cl^- + \cdot CH_2COO^- \ (10\%) \\ \searrow H_2 + ClCHCOO^- \ (90\%) \end{cases}.$$

Reacția cu atomii de hidrogen produce în principal (90%) hidrogen molecular, pe cînd electronul hidratat produce întotdeauna ioni Cl^-. Această metodă a pus în evidență electronul hidratat nu numai în radioliză ci și în mai multe reacții fotochimice și termice. În alte cazuri, distincția dintre e^-_{aq} și H se poate face pe baza diferenței de reactivitate față de N_2O sau CH_3OH. Cu primul, reacțiile au loc în felul următor :

$$N_2O + e^-_{aq} \rightarrow N_2 + O^-, \text{ cu } k_1 = 5{,}6 \cdot 10^9 \ mol^{-4}\ s^{-1}$$

și

$$N_2O + H \rightarrow N_2 + OH, \text{ cu } k_2 < 3.10^5 \quad ,, \quad ,,$$

Diferența de reactivitate, exprimată prin raportul constantelor de viteză corespunzătoare, este de $\sim 2 \cdot 10^4$.

Cu metanolul, reacțiile sînt :

$$CH_3OH + e^-_{aq} \rightarrow e^-_{sol}, \text{ cu } k_3 < 10^4\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

și

$$CH_3OH + H \rightarrow H_2 + \cdot CH_2OH, \text{ cu } k_4 = 2 \cdot 10^6\ mol^{-1}\ sec^{-1}$$

De astă dată, reactivitatea atomilor de hidrogen e mai mare, cu un factor ce depășește 2.10^2.

Dacă în locul N_2O sau metanolului, luați separat, se ia amestecul lor, se obține un sistem extrem de eficient de diferențiere a celor două specii ; cu e^-_{aq} se obține azot, iar cu atomii de hidrogen are loc degajare de hidrogen molecular. Această metodă este mai sensibilă și mai ușor de aplicat decît metoda spectrofotometrică a cărei utilizare este limitată la anumite condiți favorabile.

3. Una din proprietățile importante ale e^-_{aq} este timpul de înjumătățire, din a cărui valoare se poate deduce reactivitatea față de apă și echilibrul chimic cu apa ; constanta de echilibru permite apoi calcularea unor parametri termodinamici caracteristici. Valoarea timpului de înjumătățire depinde de pH-ul soluției, de exemplu în soluții neutre ea se cifrează la 230 μs și se datorează în primul rînd reacției cu cei 10^7 ioni gram de H^+ prezenți. Pentru a minimiza efectul reacției cu atomii de hidrogen, radicalii hidroxil și ionii de hidrogen formați în timpul pulsului de raze X, Hart și colaboratorii (1966) au lucrat cu concentrații de $e^-_{aq} < 10^{-8}$ M și la un pH = 8,3. În aceste condiții, reacția cu apa :

$$e^-_{aq} + H_2O \rightleftharpoons H + OH^-$$

are o viteză specifică de 16 $mol^{-1}s^{-1}$, iar viața medie în apă pură este :

$$\frac{0{,}693}{55{,}5} \cdot 16 = 780\ \mu s.$$

Soluțiile alcaline prelungesc viața electronului hidratat, grație reacției regeneratoare :

$$H + OH^- \rightarrow e^-_{aq} + H_2O$$

La pH $> 9{,}6$ viața medie a e^-_{aq} atinge ordinul milisecundelor. În soluție alcalină diluată, principala reacție consumatoare este:

$$e^-_{aq} + e^-_{aq} \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

La pH $< 9{,}6$ reacția de formare a hidrogenului molecular:

$$e^-_{aq} + H \rightarrow OH^- + H_2$$

și a hidrogenului atomic:

$$e^-_{aq} + H^+ \rightarrow H$$

micșorează viața sa. Hidrogenul molecular este complet inert față de e^-_{aq}.

S-a calculat constanta de echilibru K a reacției cu apa:

$$e^-_{aq} + H_2O \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H + OH^-,$$

care valorează:

$$K = k_1/k_2 = 16/2{,}3 \cdot 10^7 = 7 \cdot 10^{-7}$$

și entalpia liberă corespunzătoare: $\Delta G = +8{,}4$ kcal/mol. De asemenea, entalpia liberă ΔG, a reacției de reducere a ionilor hidrogen:

$$H^+ + e^-_{aq} \rightarrow 1/2H_2,$$

găsindu-se valoarea de $-63{,}9$ kcal/mol; aceasta corespunde unui potențial redox standard de $-2{,}77$ volți (Baxendale, 1964). Entalpia liberă de hidratare a electronului este puternic negativă ($-1{,}66$ eV după Baxendale, 1964; $-1{,}70$ eV după Jortner, 1966), și se apropie foarte mult de energia maximului de absorbție optică (1,72 eV).

Electronul hidratat este un agent reducător mai energic decît hidrogenul atomic, diferența dintre potențialele lor redox standard valorînd 0,7 V. Potențialul redox standard de $-2{,}77$ V, situează e^-_{aq} în seria potențialelor redox, după Na și înaintea Sr.

Măsurătorile de conductibilitate au demonstrat nu numai sarcina unitară negativă a electronului hidratat, ci și marea sa mobilitate; astfel, conductivitatea e^-_{aq} nu diferă mult de cea a ionului OH^-, dar este mult inferioară conductivității electronului amoniacat, e^-_{am}:

specia:	λ(Mho. cm^2) la 25° C
OH^-	198,6
e^-_{aq}	177
e^-_{am}	1022

Electronul hidratat este un ion puternic colorat, întocmai ca și electronul amoniacat. Procesul de hidratare sau de solvatare are loc prin polarizarea moleculelor de solvent, în urma interacțiunilor de tip electron-dipol. Cîmpul datorat electronului induce în moleculele de solvent un astfel de potențial încît electronul este captat ca într-o trapă și stabilizat. Energia de solvatare, coeficientul de difuzie și distanța pînă la care se manifestă interacțiunea, atestă o distribuție de sarcină superioară celei existente în jurul ionului I^-; raza distribuției de sarcină este cuprinsă între 0,25 și 0,30 nm. În stare fundamentală raza e^-_{aq} ar fi de 0,28 nm, cu o rază

a cavității de 0,145 nm, egală cu distanța care separă 2 atomi de oxigen în apă. Figura 3 reproduce acest model.

Tabelul 1 conține cîteva din mărimile fizice caracteristice electronului hidratat.

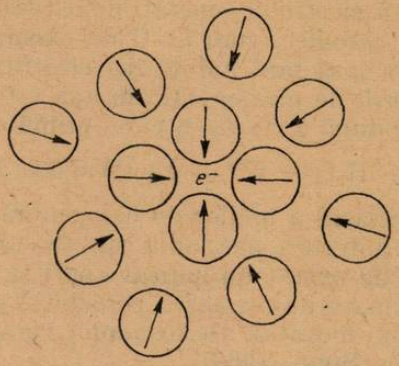


Fig. 3 Schema electronului hidratat.

Tabelul 1. Proprietăți ale electronului hidratat.

— Maximul spectrului de absorbție, $\lambda_{max} = 720$ nm
— Coeficientul molar de extincție, la maximul de absorbție, $E_{720} = 18500\ mol^{-1}cm^{-1}$
— G : 2,6 ioni/100 eV
— pK (pentru reacția : $e_{aq}^- + H_2O \rightleftharpoons H + OH$) : 9,7
— $T_{1/2}$ (pentru reacția cu apa) : 780μs (la pH = 8,3)
: 230μs (la pH = 7)
— Constanta de difuzie : $4{,}7.10^{-5} cm^2 s^{-1}$
— Potențial redox standard, ε° : — 2,77V ($e_{aq}^- + H_3O^+ \rightarrow 1/2H_2 + H_2O$)
— $\Delta G^\circ_{hidratare}$:—37,2 kcal/mol
— $\Delta H^\circ_{hidratare}$:—37,8 „
— $\Delta S^\circ_{hidratare}$:—1,9 cal/mol.grad

4. Electronul hidratat poate fi produs numai în cursul iradierii soluțiilor apoase cu radiații ionizante. Unele din metodele de obținere se cunosc de multă vreme, fără a fi fost considerate ca atare, din cauza lipsei unor tehnici capabile să deceleze această specie chimică atît de nestabilă.

Să luăm de exemplu reacția dintre sodiu și apă, al cărui produs primar am învățat că este hidrogenul atomic. Un studiu recent al acestei reacții, efectuat de Walker (1966), a scos la iveală că de fapt, produsul primar este electronul hidratat și că deci trebuie să se scrie :

$$Na + H_2O \rightarrow Na^+ + e_{aq}^-$$

Studiul a fost făcut cu metoda cineticii competitive, folosidnu-se N_2O și CH_3OH drept substanțe indicatoare și s-a demonstrat de asemenea absența hidrogenului atomic intermediar. Hidrogenul molecular care se degajă, se formează prin reacția radiochimică :

$$e_{aq}^- + e_{aq}^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Electronul hidratat apare în preajma catodului de platină la electroliza apei și, contrar credinței generale, în acest caz, hidrogenul nu constituie principala specie reducătoare. La densități de curent mici

(50 $\mu A/cm^2$) şi folosind sistemul indicator $N_2O + CH_3OH$, se constată că reacţia primară la catod este :

$$e^-_{catod} + H_2O \rightarrow e^-_{aq}$$

unde e^-_{catod} simbolizează electronii generaţi de catodul de platină. (Walker, 1966). Multe reacţii catodice, cum ar fi de exemplu depunerea ionilor Cu^{2+}, se pot desfăşura însă fără hidratarea electronului.

Dizolvarea clorurii de uraniu (III) în apă este însoţită de formarea electronului hidratat, după o reacţie a cărei primă etapă ar fi :

$$U^{3+} + H_2O \rightarrow U^{4+} + e^-_{aq} \text{ (Walker, 1966)}$$

Fotoliza fulger (flash) a ionilor de halogenură X^- produce intermediarul X_2^- şi electron hidratat, decelabili spectroscopic. Cercetări recente asupra mecanismului de reacţie au indicat apariţia, mai întîi a unei stări excitate a ionului, urmată de formarea perechii X_2^- şi, final, a atomului neutru şi a electronului hidratat. De exemplu, viaţa ionului excitat $[I_2^-]^*$ este de numai 10^{-10} s (Stein, 1965).

Electronul hidratat constituie de asemenea produsul iniţial al multor compuşi organici, cum sînt derivaţi ai benzenului cu substituenţi donori de electroni, acizi carboxilaţi arilici şi compuşi heterociclici, supuşi fotoactivării.

Reacţia atomului de hidrogen cu ionii OH^- sau F^- produce electroni hidrataţi, conform ecuaţiilor :

$$H + OH^- \rightleftharpoons H_2O + e^-_{aq}$$

$$H + F^- \rightleftharpoons HF + e^-_{aq}$$

5. Datorită reactivităţii mari (viteze de reacţie mari) şi rolului său fundamental în procesele de transfer electronic, electronul hidratat prezintă mare importanţă pentru studiul mecanismelor reacţiilor de reducere. În general vitezele mari de reacţie ale e^-_{aq} se corelează cu disponibilitatea unor orbitali vacanţi în partenerul de reacţie . Deseori aceste reacţii sînt controlate de difuzie, nu necesită energie de activare, sau numai una mică (3—4 kcal/mol) şi sînt însoţite de schimb apreciabil de entalpie liberă. Aceste fapte atestă un efect redus al barierei de energie potenţială dintre e^-_{aq} şi reactant asupra vitezei de transfer electronic, deşi electronul hidratat este reţinut în caja de hidratare cu o energie de $\sim$ 40 kcal/mol. Apoi, nu se pot neglija nici unele restricţii de energie potenţială, datorate electronilor exteriori aparţinînd particulei care acceptă electronul şi nici bariera energetică datorată învelişului de hidratare al acesteia. Însumarea efectelor enumerate ar trebui să creeze o barieră de energie potenţială net superioară celei aproape invariant observate de $\sim$ 3,5 kcal/mol. Se poate deci conchide că, datorită dimensiunilor sale mici, electronul traversează bariera energetică printr-un tunel (efect tunel), fără a forma stări de tranziţie. Tunelarea depinde, evident, de înălţimea şi lăţimea barierei de energie şi de variaţia totală de energie înregistrată în cursul reacţiei. Lăţimea barierei de energie depinde de distanţa care separă electronul de orbitalul vacant din particula reactantă. Mecanismul prin tunelare este mult favorizat de diferenţa mare dintre nivelul de energie al electronului încorporat în particula acceptoare şi nivelul energetic al electronului hidratat ; cel din urmă trebuie să fie net superior celui dintîi. Atunci cînd afinitatea pentru electron a reactantului depăşeşte net

40 kcal/mol, reacția are loc fără prealabila modificare a configurației electronice interne și a învelișului de hidratare a reactantului. Este tocmai ceea ce se constată în multe reacții ale e_{aq}^-, controlate de difuzie. Lucrurile se schimbă în cazul reacțiilor cu molecule sau ioni care dobîndesc o afinitate apreciabilă pentru electron numai după o prealabilă rearanjare a configurației electronice și a învelișului de hidratare. Să considerăm un asemenea reactant, care în starea fundamentală manifestă o afinitate mică pentru electron. Apropierea lui de electronul hidratat pînă la o anumită distanță critică va determina o probabilitate, mică dar nenulă, de-a găsi electronul în reactant. Această probabilitate se poate asimila cu un coeficient de „tunelare". Dacă reactantul se reorganizează structural într-o configurație care acceptă electronul într-un nivel energetic inferior, probabilitatea de încorporare a acestuia este mărită. Dacă reorganizarea creează o diferență de nivel energetic mai mare decît 40 kcal/mol, reacția va tinde să se desfășoare complet. Viteza globală a reacției va depinde de nivelul inițial al electronului și de iuțeala de rearanjare a produsului stabil. Dacă cel dintîi parametru este mai important, reacția nu va avea energie de activare ; dacă rearanjarea intramoleculară necesită o energie de activare de 3—4 kcal/mol, se va înregistra un acord cu măsurătorile experimentale. Acest mecanism ar constitui singura explicație plauzibilă pentru o serie de reacții ale electronului hidratat cu unii compuși aromatici sau carbonilici, ale căror viteze specifice se întind pe mai multe ordine de mărime, dar au practic aceeași energie de activare. Multe din aceste substanțe au o afinitate pentru electron prea mică pentru a concura cu energia de hidratare a electronului fără o rearanjare structurală a produsului de reacție.

Reacțiile electronului hidratat cu H și OH, ambii produși de radioliză ai apei, sînt controlate de difuzie ; cu hidrogenul are loc mai întîi saturarea orbitalului vacant, formîndu-se anionul H^-, care apoi reacționează cu apa, cu liberare de hidrogen molecular :

$$e_{aq}^- + H \rightarrow H^- \ (k = 2{,}5.10^{10} mol^{-1}s^{-1})$$

$$H^- + H_2O + OH^- + H_2$$

și

$$OH + e_{aq}^- \rightarrow OH^- \ (k = 3.10^{10} mol^{-1}s^{-1})$$

Reacția cu peroxidul de hidrogen, un alt produs primar de radioliză al apei, duce la ruperea legăturii peroxidice, cu paralela apariție a două vacanțe în orbitalii celor două fragmente, dintre care una va fi ocupată de electron :

$$e_{aq}^- + HO{-}OH \rightarrow HO + OH^- \ (k = 1{,}2.10^{10} mol^{-1}sec^{-1})$$

Neavînd orbital vacant, molecula de apă se comportă ca un sistem saturat față de electronul hidratat, ceea ce ar sugera absența vreunei intercațiuni chimice. Totuși, există dovezi sigure despre reacția dintre H_2O și e_{aq}^-, dar ea se desfășoară de 10^7 ori mai lent decît reacțiile controlate de difuzie ; produșii de reacție sînt H și OH^- :

$$e_{aq}^- + H_2O \rightleftharpoons H + OH^- (k = 16 \ mol^{-1}s^{-1})$$

Moleculele neutre ptecum și ionii pozitivi sau negativi reacționează cu electronul hidratat cu viteze ce depind în largă măsură de disponibilitatea unor vacanțe în orbitalii lor. Ionii negativi saturați electronic, cum sînt HCO_3^-, CO_3^{2-}, CN^-, CNO^-, Cl^-, $C_2O_4^{2-}$, N_3^-, $H_2PO_4^-$ reacționează cu viteze mai

mici decît 10^7 $mol^{-1}s^{-1}$. Ca şi cu apa, în cazul cînd are loc, reacţia pare că se soldează cu ruperea unor legături chimice. Fig. 4 conţine constantele de viteză ale reacţiilor unor molecule şi ioni cu electronul hidratat.

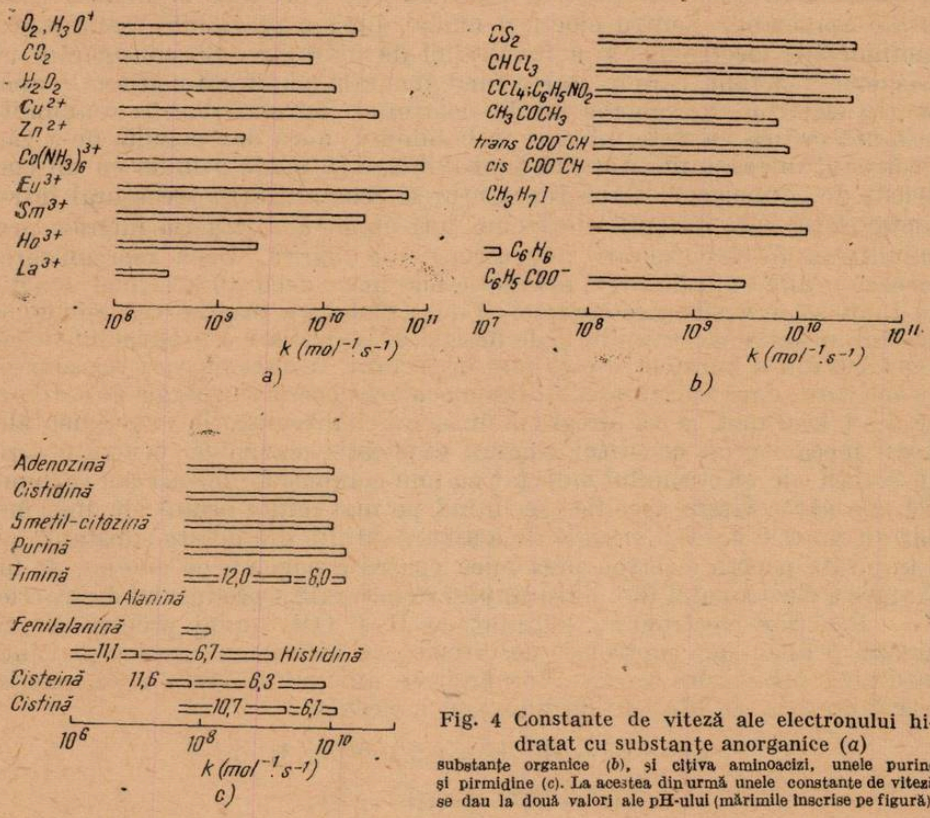


Fig. 4 Constante de viteză ale electronului hidratat cu substanţe anorganice (*a*) substanţe organice (*b*), şi cîţiva aminoacizi, unele purine şi pirmidine (*c*). La acestea din urmă unele constante de viteză se dau la două valori ale pH-ului (mărimile înscrise pe figură).

6. Identificarea electronului hidratat ca principală specie reducătoare în apa iradiată şi descoperirea producerii sale pe cale fotochimică, în reacţiile de transfer de sarcină în electroliză şi în anumite reacţii termice, are consecinţe deosebite în chimie şi biologie. Avînd în vedere formarea sa, în radioliză, din electroni termici şi, în fotoliză, din ioni excitaţi, este evidentă apariţia sa ca intermediar şi sub influenţa luminii. Avînd în vedere marea sa reactivitate cu CO_2 (v. fig. 4), el ar putea constitui specia reducătoare primară implicată în fotosinteză. Aceasta face ca, actualmente, să fie necesară reconsiderarea mecanismelor propuse în radiochimie, fotochimie, electroliză ş.a. Deşi reacţiile electronului hidratat nu sînt specifice cu diversele combinaţii, calea utilizării sale ca reactiv analitic nou, este deschisă. Datorită coeficientului său de extincţie molar mare, el poate fi sesizat în concentraţii foarte mici (10^{-9}M). Aceasta permite decelarea în concentraţii submicromolare a unor compuşi cu care viteza specifică a reacţiei este mai mare decît $10^9 mol^{-1}s^{-1}$.

În virtutea faptului că este principalul agent reducător generat în mediu apos, electronul hidratat dobîndeşte o mare importanţă în radiobiologie. Cunoscîndu-se reactivitatea electronului hidratat cu o serie de compuşi de importanţă biologică, problema localizării atacului radiaţiilor

este mult simplificată. Pentru radiobiolog este esențial faptul că e_{aq}^- reacționează mult mai repede cu constituenții purinici și pirimidinici ai ADN decît cu aminoacizii constituenți ai proteinelor. ADN este aproape sigur sediul unor atacuri din partea electronului hidratat în timpul iradierii, deși există cîteva legături foarte reactive și în sînul proteinelor. Cunoașterea constantelor de viteză constitue un prețios ajutor în înțelegerea acestor reacții complexe; printre altele, ea permite explicarea efectului terapeutic al radiațiilor în tratamentul cancerului. Cunoașterea constantelor de viteză nu e lipsită de importanță nici în chimia alimentară, unde sterilizarea prin iradiere se practică pentru conservarea alimentelor pe o scară din ce în ce mai largă; reactivitatea diferită a electronului hidratat față de diverșii componenți ai gustului și aromei alimentelor poate fi exploatată în perfecționarea acestui mod de conservare.

Bibliografie

1. *E. J. Hart*, Survey of Progress in Chemistry, **5**, 129—184, 1969
2. *M. Anbar*, Quart. Rev. , **22**, 578, 1968
3. *D. C. Walker*, Quart. Rev., **21**, 79, 1967.

INSTALAȚIE DE LABORATOR
și sinteza acidului 2-naftol-1-carboxilic prin reacție Kolbe-Schimitt

I. J. VASILESCU și *DAN FILIPESCU*, Făgăraș

Carboxilarea directă a fenolaților și naftolaților de metale alcaline, în varianta consacrată după Kolbe-Schmitt, constituie singurul procedeu utilizat în tehnică pentru fabricarea unor produși importanți din industria coloranților și medicamentelor cum sînt: acidul salicilic, acizii hidroxi naftoici, acidul 2-hidroxi-carbazol-3-carboxilic, etc.

Sinteza comportă tratarea fenolatului alcalin, absolut uscat și pulverizat în prealabil sub vid, cu bioxid de carbon la presiune de 4—7 atm. și temepraturi variind după natura fenolului și a produsului de reacție dorit, între 120—240°C. Procesul este un exemplu de reacție în fază heterogenă *solid-gaz*, care în cazul sintezei acidului salicilic se poate formula:

$$C_6H_5ONa_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow C_6H_4(OH)COONa_{(s)}$$

Reacția este exotermă și literatura semnalează [1] cazuri de aprindere spontană fie prin ambalarea reacției în urma combinării extrem de energice a componentelor, fie eventual prin contactul fenolatului uscat cu aerul atmosferic la etanșarea necorespunzătoare, depășirea temperaturii sau deschiderea autoclavei în faza de uscare.

Chimismul intim al reacției Kolbe-Schmitt nu este perfect lămurit pînă în prezent. În schema admisă de obicei se formulează intermediar un arilcarbonat [2] a cărui existență este dovedită. Acesta ar trece în acidul fenolic în urma unei reacții de transpoziție moleculară. Însă după Gilman [3] transpoziția presupusă nu are loc în realitate. El propune o reacție pseudomonomoleculară, în care un anion de carbonat de fenil

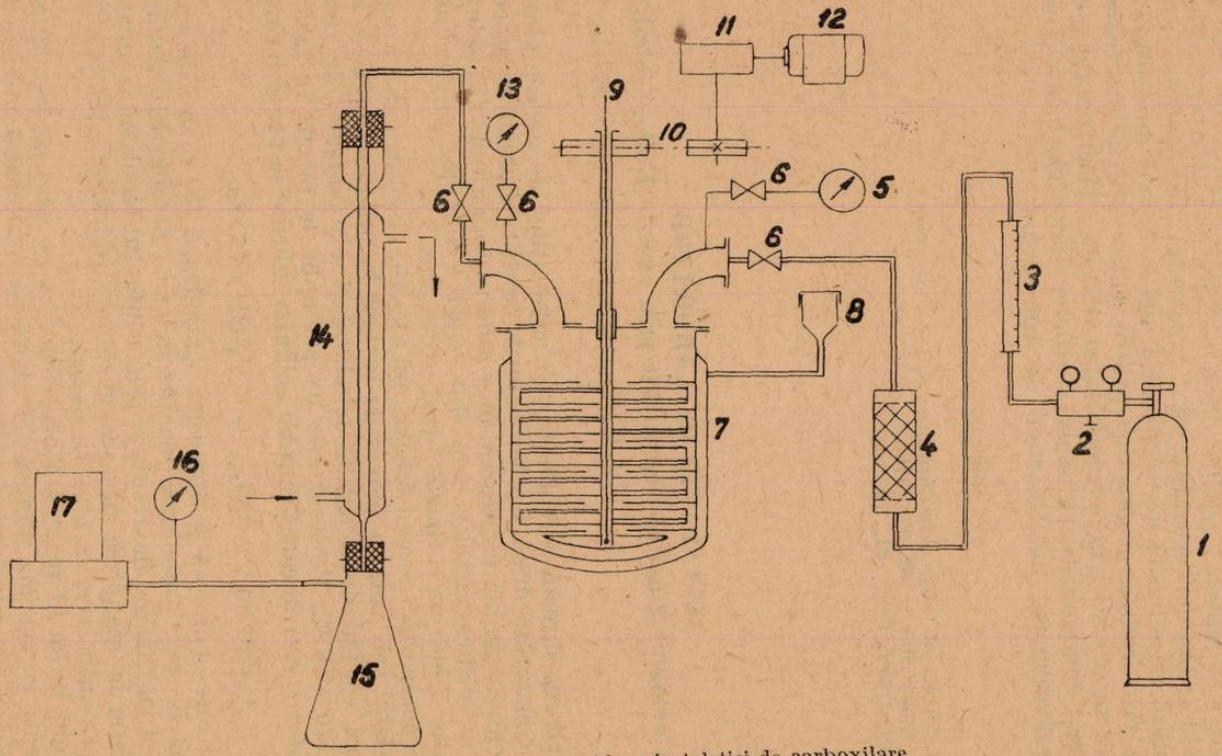
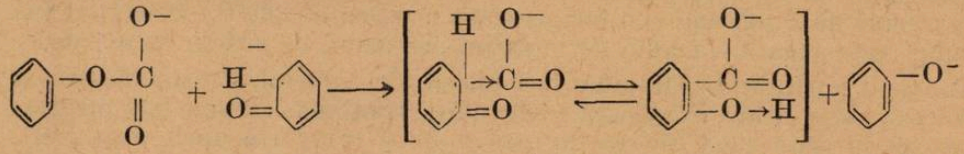


Fig. 1 Schema de ansamblu a instalației de carboxilare

1. butelie; 2. reductor de presiune CO_2; 3. rotametru; 4. cartuș uscare; 5. manometru; 6. ventil cu ac; 7. autoclav; 8. vas de expansie ulei; 9. termometru; 10. sistem de transmisie cu roți de lanț; 11 reductor de viteză; 12. motor electric; 13. manovacuumetru; 14. refrigerent; 15. vas de trompă; 16. vacuummetru; 17. pompă de vid.

format în cantitate mică adiționează al doilea ion de fenoxid sub formă mezomeră, de anion de carbeniat :



Reactorul este un autoclav robust de construcție specială care asigură măcinarea și tratarea fenolatului măcinat cu bioxid de carbon sub presiune. El poate fi un autoclav rotativ cu bile sau un autoclav de tip Frederking prevăzut cu agitator masiv și foarte puternic ale cărui brațe se întrepătrund cu contrapalete fixate în peretele interior al vasului, [4] ultimul sistem fiind preferat.

În cele ce urmează se descrie o instalație de laborator concepută pentru carboxilarea uscată a fenolilor sau naftolilor la temperaturi pînă la 200°C și presiuni de bioxid de carbon care pot atinge pînă la 7—8 atm. și se reproduc rezultatele încercărilor de laborator pentru sinteza acidului 2-naftol-1-carboxilic.

Descrierea instalației. Schema de ansamblu a instalației este redată în fig. 1.

Piesa principală, autoclava de reacție (fig. 2) este un vas cilindric vertical, volum nominal 6 l., Ø 200 mm cu fund bombat și capac plan.

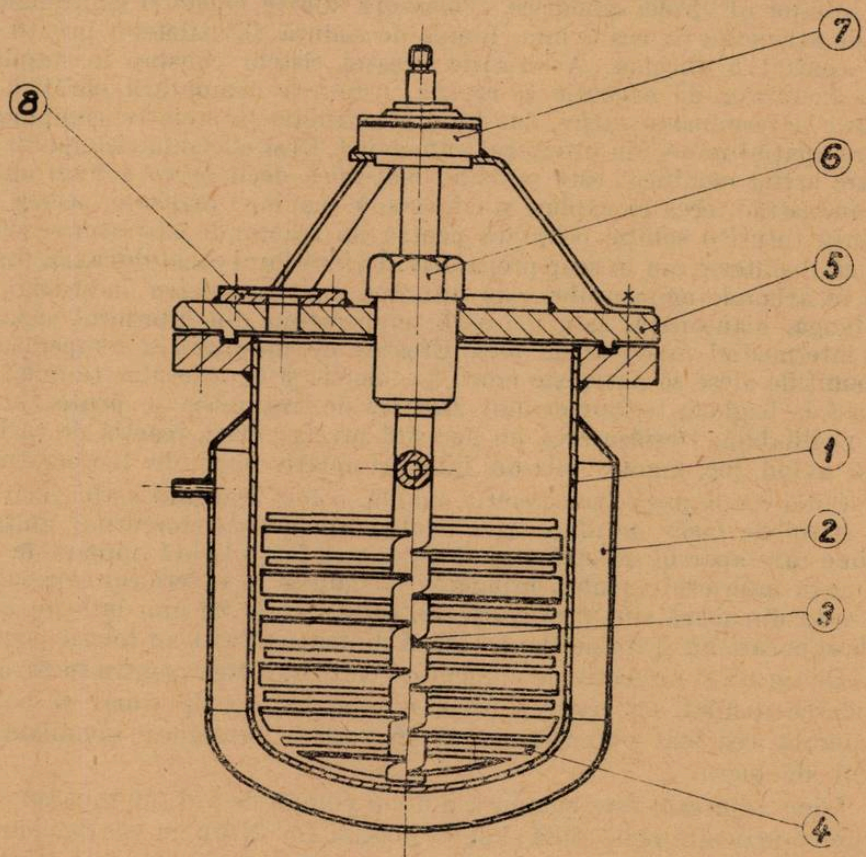


Fig. 2 Autoclav

1. vas; 2. cămașă de încălzire; 3. agitator cu palete; 4. contrapalete; 5. capac; 6. presetupă; 7. lagăr; 8. racord;

Ca material de construcție pentru corp, capac și agitator s-a ales un oțel austenitic de tip 18/8 (V_2A). Vasul a fost dimensionat pentru o presiune nominală de 8 kgf/cm^2 și o temperatură maximă de 200°C. Pe corpul vasului este sudată o manta de încălzire prevăzută cu sistem de expansie. Ca agent purtător de căldură a fost folosit ulei mineral. Pentru răcire s-a folosit o baie de apă exterioară cu circulație continuă. Trebuie însă menționat că în acest mod răcirea durează mult și comportă unele dificultăți. În interiorul autoclavei sînt sudate șase perechi de contrapalete orizontale, amplasate echidistant unele sub altele, fiecare pereche fiind rotită cu 30° față de perechea care o precede. Cele două contrapalete paralele din același plan sînt dispuse simetric față de axa verticală a vasului, distanța dintre ele fiind cu cca 10 mm mai mare decît diametrul axului. Agitatorul, puternic, acționat de un electromotor de 2,8 kW prin intermediul unui reductor de viteză și a unui sistem de roți dințate, este alcătuit dintr-un ax tubular închis la capătul inferior pe care sînt fixate palete orizontale în plane succesive la cîte 30° una față de cealaltă. Paletele sînt înclinate cu 120° față de direcția de mișcare și au fost tăiate din tablă groasă de V_2A, pentru a rezista solicitărilor care apar în faza de uscare. Pentru a evita depunerea de cruste pe pereții vasului lungimea lor a fost astfel aleasă încît prin rotire ele descriu un cerc cu diametrul mai mic cu cca 3 mm decît diametrul interior al virolei cilindrice. Toleranța dintre palete și contrapalete este de asemenea de cca 3 mm. Liniile de sudură ale paletelor înscriu pe axul central o elicoidă. Avantajele acestui sistem constau în simplificarea lucrărilor de execuție și revizie, ușurarea demontării curățirii și spălării la terminarea șarjei, dat fiind construcția lui relativ complicată pentru spațiul redus din interiorul autoclavei. Deși eficiența sistemului de agitare astfel modificat este probabil mai mică decît aceea a unui autoclav industrial, ceea ce explică și conversiile mai mici realizate, acesta reprezintă totuși o soluție potrivită pentru un reactor de laborator servind la studiul sintezei sau în scop preparativ. În interiorul canalului axial practicat în arborele agitatorului este introdus un termometru industrial cu tijă lungă, mansonată, care măsoară temperatura din interiorul vasului prin intermediul unei băi de ulei. Eroarea de măsurare a temperaturii în condițiile alese se datorește erorii de imersie și transferului termic, de la masă la bagheta termometrului. Eroarea de trasnmisie se poate considera neglijabilă. Desfășurarea nu necesită precizii mari, reacția de carboxilare avînd loc practic într-un interval relativ larg de temperatură.

Cutia de etanșare, constructiv simplă, a fost realizată astfel încît să aibă și rol de lagăr de alunecare. Pentru micșorarea eforturilor unitare maxime care apar în arborele agitatorului, ea a fost plasată aproape în întregime în interiorul vasului, prinderea făcîndu-se în exteriorul capacului. Pe acesta din urmă sînt prevăzute trei orificii cu Ø 20 mm întărite prin trei bosaje care au și rol de flanșe. Două dintre acestea s-au folosit pentru liniile de uscare și respectiv de alimentare cu CO_2, a treia pentru încărcare. Închiderea vasului s-a realizat printr-o etanșare de tip canal și pană, considerată cea mai potrivită avînd în vedere presiunea nominală și mediul de lucru.

Linia de uscare este compusă dintr-o pompă de vid (30 mm col. Hg presiune remanentă realizabilă și debit maxim 4m^3 N/h), un vas de trompă de 2 l pentru colectarea apei condensate și un refrigerent de laborator cu pereții groși din sticlă Jena.

Linia de admisie a bioxidului de carbon conține o butelie de CO_2, un reductor de presiune, flowmetru și un cartuș metalic umplut cu $CaCl_2$ granulată, anhidră, pentru reținerea umidității eventuale a bioxidului de carbon. La flowmetru se poate renunța dacă nu interesează consumul de CO_2 sau dacă acesta se obține prin diferența de cîntărire a tubului de CO_2. Legăturile pe linia de admisie s-au făcut cu țeavă de cupru de 5×1mm, iar etanșarea îmbinărilor prin alămire. Închiderile s-au realizat prin ventile cu ac de 1/2''.

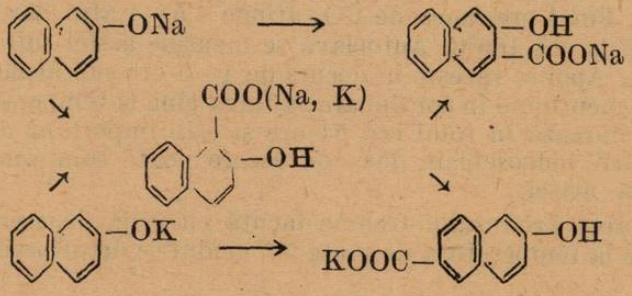
Ca instrumente de măsură au servit un vacuummetru industrial și un manometru (0—10 kgf/cm²) (ultimul montat după terminarea fazei de uscare prin menținerea autoclavei sub vid).

Folosirea unui manovacuummetru nu este recomandabilă din cauza lipsei de precizie sau a defectării ușoare la funcționare succesivă sub vid sau la presiune. Pentru evitarea înfundării ventilelor și canalelor de admisie ale aparatelor de măsură și a liniilor de uscare și admsie pe capacul vasului au fost montate ca piese intermediare de legătură pe ambele linii, țevi curbate de 1'' și aprox. 300 mm lungime care au funcția unor domuri de protecție.

Carboxilarea 2-naftolului. În instalația prezentată s-a studiat sinteza acidului 2-naftol-1-carboxilic după un proces tehnologic de la I.G. [5] reprodus sumar și incomplet în literatură [6].

Utilizarea naftolatului de potasiu în locul celui de sodiu constituie noutatea procesului menționat. Folosirea sării de potasiu în locul celei de sodiu prezintă unele particularități care trebuiesc enunțate întrucît sînt hotărîtoare pentru orientarea reacției la temperaturi mai înalte și prezintă interes în egală măsură atît teoretic cît și tehnologic.

Astfel în timp ce carboxilarea naftolatului de sodiu conduce în condițiile obișnuite ale reacției la acidul 2-naftol-1-carboxilic, care la temperatură mai înaltă se transpune în acid 2-naftol-3-carboxilic (BON), din sarea de potasiu se formează mai întîi primul acid care la temperaturi de peste 220°C trece în sarea de K a acidului 2-naftol-1-6- carboxilic. Dacă se lucrează de la început la temperaturi de peste 180—200° se formează direct produșii de transpunere. Desfășurarea reacțiilor se poate urmări în schema :



Diferența de comportare între sărurile de Na și K se întîlnește și în seria benzenului. Orientarea diferită a substituției la obținerea acidului p-hidroxi-benzoic din fenolat de K, dependența de temperatură a poziției în care are loc carboxilarea la hidroxiacizii menționați ca și reacțiile de transpunere ale sărurilor de K ale acizilor ftalici observate de B. Raecke [7] sugerează ideea că reacția de carboxilare este o substituție electrofilă, reversibilă, controlată de factori termodinamici, analoagă reacției de sulfonare și deosebindu-se ca și aceasta de alte reacții care au loc după

același mecanism, dar guvernate cinetic, ca nitrarea sau bromurarea electrofilă a compușilor aromatici. Pentru eventualele depășiri de temperatură cunoașterea acestor diferențe de comportare este importantă.

Modul de lucru S-au executat un număr de șase probe din care s-au stabilit unele detalii și precizări ale mersului sintezei.

Se introduc în autoclav 1360 g soluție de KOH 50% (12,14 moli) apoi sub agitare 1705 g β naftol tehnic (conc. min. 98,5% conținut maxim în α naftol max. 0,5% corespunzător la 1680 g 100% (11,66—moli). Pentru bunul mers al sintezei se recomandă un exces de hidroxid alcalin de 1—3%. Coeficientul de încărcare al autoclavei este de cca 1/3.

Linia de admisie a bioxidului de carbon fiind închisă se încălzește sub vid în decurs de cca 4 ore pînă la temperatura de 170—175°C pentru eliminarea apei, care distilă lent și se culege în vasul de trompă colector. La începutul operației, distilarea apei se poate face și la presiunea obișnuită pentru a menaja pompa de vid dar conectarea ulterioară la vid a instalației trebuie făcută atent pentru a împiedica spumarea sau distilarea bruscă a unei mari cantități de apă care poate antrena material. Masa s-a uscat la temperatura de 170—175°C și o presiune remanentă de cca 36 mm. Hg timp de 16—18 ore.

Desfășurarea procesului de uscare, în cursul căruia sistemul de agitare este cel mai puternic solicitat, s-a urmărit cu ajutorul unui ampermetru (tip AE4, 0—5 A), montat în serie pe una din înfășurările electromotorului, care furnizează indicații asupra puterii absorbite în diferite faze ale reacției. În faza de uscare puterea absorbită în cursul experiențelor noastre s-a ridicat pînă la aprox. 1,8 kW. În cazul cînd apa antrenează praf de naftolat care obturează linia de vid, sau comunicația cu vacuummetru, acestea se desfundă plimbînd cu atenție flacăra unui bec de gaz pe linia respectivă.

După terminarea uscării se răcește la 110—115°C. Răcirea durează cca 4—5 ore, dar se poate prelungi și mai mult. Se închide linia de vid și se începe admisia de CO_2 (bioxidul de carbon trebuie să fie lipsit de oxigen) cu atenție și la început urmărind creșterea temperaturii și indicațiile manometrului. Introducerea de CO_2 se repetă de cîte ori este cazul cînd presiunea scade. Final presiunea de CO_2 atinge 4,5—5 atm. iar temperatura se ridică pînă la cca 160°C. Autoclava se menține astfel sub agitare timp de cca 24 ore. Apoi se răcește în decurs de 4—5 ore sub atmosferă de CO_2 (cca 0,5 atm) menținînd în continuare agitarea pînă la temperatura ambiantă. Procesul durează în total cca 54 ore și este important de reținut că oprirea agitării îndeosebi în faza de uscare poate compromite operația prin blocarea masei.

Prelucrarea produsului trebuie făcută cu grijă deoarece încălzit în soluții apoase la temperatura de peste 50° acidul se decarboxilează cu ușurință.

După răcirea masei de reacție se introduce apă în autoclav și se agită pentru dizolvare. Temperatura nu va depăși 45°C. Suspensia rezultată împreună cu restul de material colectat după deschiderea autoclavei se completează cu apă la cca 12 l și se încălzește lent sub agitare pînă la 45—50° C. Se răcește prin adaos de ghiață pînă la 10—12° C. (volum cca 17 l) și sub agitare energică, prin picurare de acid sulfuric, diluat de 30% și răcit, pînă la pH=6,8—7, se precipită naftolul netransformat. Se filtrează pasta de naftol recuperat, se colectează, se cîntărește și se analizează iodo-

metric. S-au obținut 1500 g pastă de β naftol (conc. 37,5%) corespunzător la 562 g produs 100%.

Apele de filtrare se aduc la 5—6°C prin adaos de ghiață (volum total cca 20 l) și se precipită în continuare în aceleași condiții, observînd ca temperatura să nu depășească 10°C, pînă la reacție net acidă la Congo, cînd precipită acidul oxinaftoic. Dacă temperaturile prescrise nu se respectă sau ritmul de introducere al acidului sulfuric este prea rapid se observă efervescență ca urmare a decarboxilării parțiale a acidului.

Pasta se spală pe filtru cu apă rece în cîteva reprize pînă la dispariția acidității la Congo și se trage bine la trompă. Produsul s-a uscat 1—2 zile la aer apoi în etuvă, pe tăvi de aluminiu, la o temperatură de maximum 40°C în prima zi, care se poate ridica apoi pînă la 50° C. S-au obținut astfel 1281 g produs uscat (conc. 89,7%) corespunzător la 1149 g acid pur. Randamentul calculat față de β naftolul transformat este apropiat de cel indicat în literatură. Calculat la β naftolul total introdus în reacție, randamentul este 56% față de 78, 5% cît indică procesul respectiv.

În acest proces, faza de uscare se execută la presiune remanentă de 20 mm. Hg care nu a putut fi atinsă în condițiile noastre de lucru.

Metoda de analiză și utilizările acidului. În literatura citată nu sînt descrise metode de determinare a acidului 2-naftol-1-carboxilic în produsul brut de reacție. Iodurarea, nitrozarea sau cuplarea azoică nu se pot adapta pentru instituirea unei metode cantitative de analiză din cauza ușurinței cu care are loc dislocuirea decarboxilantă.

S-a recurs la o titrare alcalimetrică cu rezultate mulțumitoare, dar pasta oxiacidului trebuie să fie bine spălată de resturile de acid mineral folosit la precipitare. Se cîntăresc exact la balanța analitică 0,2 g acid oxinaftoic, se aduc în cca 125 cc alcool etilic apos 70% și se titrează cu NaOH 0,1 n în prezență de fenolftaleină. Metoda este neselectivă, dar respectînd condițiile descrise nu se formează alți acizi oxinaftoici izomeri decît în cantități mici. Prin recristalizare din etanol apos (70%) se obțin rozete formate din cristale fine, aciculare, albe, p.T = 125—126°C (cu desc. și degajare de CO_2) solubile în benzen și alcool. Saturarea soluției pentru cristalizare se face pe baie de apă la maximum 55°C.

Cu o soluție alcoolică de $FeCl_3$ acidul dă o coloratie albastră, dar reacția este comună tuturor acizilor oxinaftoici substituiți vicinal. Acizii izomeri care pot apărea în procesul de carboxilare al naftolului tehnic au următoarele puncte de fuziune : acidul 2-naftol-3-carboxilic, 216°C, acidul 2-naftol-6-carboxilic 235°C. Se specifică în literatură că acidul 2-naftol-1-carboxilic poate prezenta și un punct de fuziune la 156—157° la încălzire rapidă, iar acidul 1-naftol-2-carboxilic, care se poate forma la carboxilare din α—naftolul prezent în β—naftol tehnic, se topește la 191°C (din alcool).

Acidul 2-naftol-1-carboxilic servește ca punct de plecare pentru sinteza 2-naftol-6-sulfonamidei sau a derivaților ei N-substituiți [8] aceștia, fiind intermediari importanți [9] pentru obținerea azocoloranților metal-complexi de tip Neolan și Irgalan. Deoarece acidul 2-naftol-1-carboxilic ia naștere ca fază intermediară în fabricația de acid β—oxinaftoic în condiții mai blînde și folosind în principiu aceeași instalație, studiul de laborator tehnologic al acestei sinteze apare util.

BIBLIOGRAFIE

1. *Ullmann's* Encyklopädie der technischen Chemie, 2 Aufl. Urban & Schwarzenberg 2 Bd. Berlin, Wien, 1928, p. 236
2. *Cameron D., Jeskey H. și Blaine O.* : J. org. Chemistry **15**, (1950), p. 233.
3. *Gilman* H., : J. org. Chemistry **10**, (1945) p. 374.
4. *Ullmann's* Encyklopädie der technischen Chemie, 3 Aufl. Urban & Schwarzenberg 1 Bd. München-Berlin 1951 p. 775 și 13 Bd. 1962, p. 85.
5. *BIOS* Documents FDX 673, Frames 511—512.
6. *Donaldson N.*, „The Chemistry and Technology of naphtalene Compounds", E. Arnold and comp. London, 1958, p. 391.
7. Citat după : *C.D.Nenițescu* „Chimie organică" ediția 6, Edit. didactică și pedagogică, vol. **1**, Buc. 1966, p. 738.
8. *BIOS* Documents FDX, Frame 513, FDX 604, Frame 1386—conf. Donaldson, 1 cit. p. 392.
9. B.*P.*778.718, Ciba, : J.S.D.C. **73**, nr. 10, oct. 1957, p. 476.

ELEMENTE DE TEHNOLOGIE A PROGRAMĂRII (V)

EUGEN NOVICICOV

D. Matricea Davies*)

Această metodă reprezintă o dezvoltare a sistemului RULEG și este descrisă în amănunțime în *Thomas G., Davies I. K., Openshaw D. și Bird J. E., — Programmed learning în perspective,* The Adelphi Press Ltd., Borking, Essex, G. B.

În ce constă această metodă? După definirea obiectivelor, după construirea instrumentelor de măsură și după stabilirea unui anumit număr de reguli care reprezintă conținutul materiei respective, programatorul trece la *construirea matricei.*

Regulile (sau ideile cheie) definite și ordonate logic sînt numerotate începînd cu prima.

Avînd în vedere că în matrice se va face o netă distincție între asociere și discriminare, ca formă de relație între reguli se impune a se preciza următoarele :

— 2 reguli sînt în asociere cînd au cel puțin un element comun.

— 2 reguli sînt în relație de discriminare cînd, avînd cel puțin un element comun, există și puncte importante în care ele diferă.

Gavini adaugă următoarea precizare :

Legăturile sînt asociative cînd între ideile cheie există raporturile :

— de inducție sau deducție ;

— de la cauză la efect ;

— analitice sau sintetice.

Legăturile sînt discriminative atunci cînd între reguli există raporturi :

— de excludere ;

— de opoziție ;

— de la exemplu la contra-exemplu (exemplu negativ).

Construirea matricei se realizează în practică pe o hîrtie liniată în patrate pe care se conturează un careu a cărui latură va cuprinde atîtea

* A se vedea începutul în nr. 7, 8, 9, 10 (1970) ale Revistei.

patrate cîte reguli presupune programa. Numerele regulilor se vor înscrie în diagonala principală care va fi numită diagonală de definiţie (fig. 1).

Se trece la identificarea relaţiilor între reguli şi la notarea acestora pe matrice. Aceasta se va realiza printr-un cod convenindu-se să se noteze relaţiile printr-o culoare, prin haşuri sau cu un semn oarecare.

Fig. 1

Se va începe cu analiza relaţiilor dintre regula 1 şi regula 2. Dacă între ele există o relaţie de asociere (vezi figura precedentă) în careul *a* se va introduce semnul respectiv (în exemplele pe care le dăm mai jos pătratele de acest tip sînt marcate prin culoarea neagră).

Dacă această relaţie este de discriminare, în careul respectiv se va introduce semnul asupra căruia s-a convenit asupra acestui fel de relaţie (în exemplele noastre patratul este haşurat). În cazul în care nu există nici un fel de relaţie între regulile 1 şi 2, în patratul respectiv nu se va introduce nimic (rămîne alb).

Se procedează la fel analizîndu-se regulile 1 şi 3, apoi 1 şi 4 ş.a.m.d.

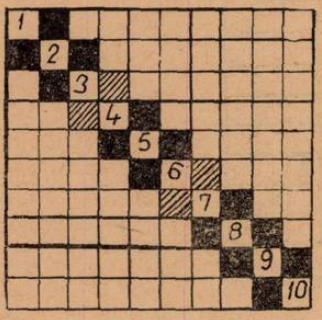
După ce se epuizează punerea în evidenţă a relaţiilor dintre regula 1 şi toate celelalte reguli se trece la regula 2 şi se procedează în acelaşi mod. În acest fel după terminarea analizei dintre toate aceste reguli partea din dreapta sus a diagonalei de definiţie va fi marcată prin semnele convenţionale care arată existenţa sau lipsa relaţiilor dintre reguli. În acest moment se trece la o analiză identică luîndu-se însă ca punct de plecare ultimele 2 reguli iar matricea se va completa cu aceleaşi semne şi în partea stîngă a diagonalei de definiţie. În acest fel fiecare relaţie va fi examinată de 2 ori, ceea ce va oferi un plus de siguranţă în stabilirea exactă a raporturilor respective. Ca urmare a acestei analize duble matricea trebuie să apară simetrică în raport cu diagonala de definiţie.

Dacă această simetrie nu a apărut, înseamnă că în analiza relaţiilor dintre reguli s-au strecurat unele inexactităţi. În acest caz analiza se reia de la început.

Davies menţionează că indiferent de tipul de programare (liniar sau ramificat) relaţiile (ideile) trebuie să fie organizate într-o relaţie de asociere sau de discriminare cu regula care o precede şi cu cea care o urmează. Pe matrice acest lucru trebuie să se reflecte în marcarea tuturor patratelor care mărginesc diagonala de definiţie.

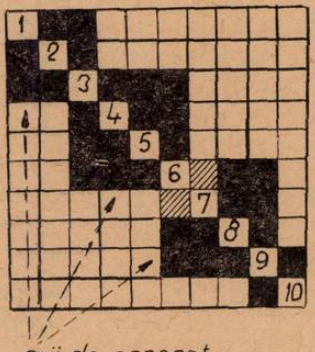
În acest fel s-ar obține așa numita matrice ideală (fig. 2).

Evident în practică nu se va putea găsi o astfel de situație; întotdeauna mai apar și alte relații între reguli. Matricea pune în evidență aceste relații între diferitele reguli mai mult sau mai puțin apropiate în prima ordonare logică și oferă programatorului sugestii cu privire la reorganizarea materialului respectiv. Aceasta înseamnă că pot exista mai multe modalități de organizare a relațiilor într-o programă.



matrice ideală

Fig. 2



arii de concept

Fig 3

O matrice bine organizată va avea patrate marcate de-a lungul diagonalei de definiție și în plus mai multe grupuri de patrate (marcînd grupuri de relații).

Aceste grupuri arată că regulile respective au interrelații. Davies numește aceste grupări arii de concept; cu cît aria este mai mare cu atît mai general este conceptul. Pentru programa bine realizată este de dorit să se obțină o matrice cu mai multe arii de concepție bine delimitate și dispuse de-a lungul diagonalei de definiție (fig. 3).

Întrucît la prima ei aranjare este puțin probabil că se poate obține o bună matrice este de dorit ca programatorul să analizeze prin prisma erorilor care pot influența succesiunea regulilor (cu toate implicațiile care decurg de aici). Erorile care pot apărea în această situație sînt următoarele :

— programa apare cu rupturi, este incoerentă; programatorul va relua matricea de la început.

— reguli cu locuri schimbate; o astfel de situație produce în matrice apariția unor patrate vide, nemarcate. Se va încerca schimbarea locului acestor reguli evident cu marcarea noilor relații ce apar.

— reguli omise; într-o succesiune de reguli (idei) cu o strînsă înlănțuire și condiționare, omiterea uneia dintre ele produce de asemenea o ruptură în programă, și se reliefează în matrice prin depărtarea sau lipsa patratelor care marchează relația dintre reguli.

— reguli complexe; uneori, fiind prea complexe, regulile duc la implicații organizatorice inutile, care pot fi evitate printr-o fragmentare a respectivei reguli.

În cazul în care unele rupturi dintre elementele programei nu pot dispărea fiind condiționate de dificultatea subiectului respectiv se va încerca o oarecare estompare (reducere a lor prin introducerea unei experiențe a unei observații, a unei scheme etc.)

Diagrama de desfăşurare (diagrama-flux). Pentru a facilita elaborarea programei este necesar ca, în afară de cele întreprinse pînă acum, programatorul să aibă o privire de ansamblu asupra lungimii acestei programe, asupra ritmului de progres al elevului în cadrul programei, asupra punctelor din programă în care vor trebui să se introducă secvenţe de recapitulare etc. Acest lucru se poate realiza cu ajutorul aşa numitei diagrame de desfăşurare.

Ea se realizează pe o hîrtie liniată orizontal şi vertical, indicîndu-se pe orizontal numerele secvenţelor, iar pe vertical numărul regulilor. În pătratul corespunzător se introduc semnele convenţionale : R pentru regulă, E — pentru exemplu, D — pentru discriminare sau după cum opiniază Gavini, semnele codului RULEG (fig. 4).

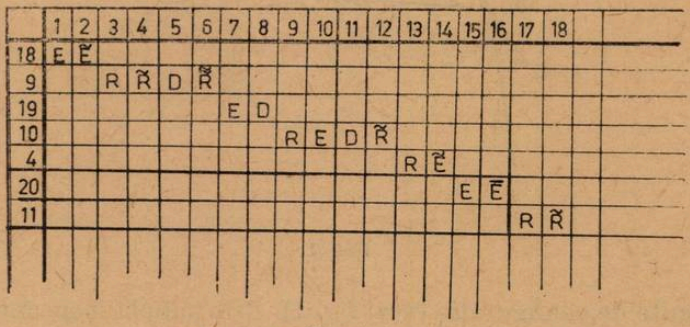


Fig. 4

În acest fel diagrama este o previziune a desfăşurării programei respective. Panta diagramei este deosebit de semnificativă pentru a ilustra rapiditatea cu care elevii intră în materia respectivă. Figura de mai sus prezintă începutul diagramei de desfăşurare pentru capitolul luat ca exemplu la descrierea modului de structurare a materiei după analiza pe nivele a constituenţilor.

BAZELE ELECTRODINAMICII MACROSCOPICE

N. J. IONESCU-PALLAS, Institutul de Fizică Atomică — Bucureşti

(Urmare din Nr. 12, 1969)

Magnetism

Am arătat în secţiunea antecedentă posibilitatea principială de existenţă a unor pseudo-sarcini (sarcini magnetice) de densitate spaţială $\tilde{\rho}$. Eforturile depuse pînă în prezent de a le pune în evidenţă au rămas însă fără succes. Totuşi, considerarea unor sarcini magnetice, fie şi fictive, este utilă deoarece ne permite să estimăm uşor interacţiunea dintre dipolii magnetici, a căror existenţă este atestată încă din antichitate (Thales din Miletus [624—548 B.C.] vorbeşte despre atracţia dintre magneţi natu-

rali. Lucretius Carus explică în De Rerum Natura etimologia noțiunii de magnet ca provenind de la numele localității Magnesia din Thessalia unde se găsea din abundență minereul pe care azi îl numim magnetit [Fe_2O_3.FeO). Se admite că între două sarcini magnetice punctuale se exercită o forță dirijată după dreapta care le unește și a cărei intensitate este direct proporțională cu produsul sarcinilor și invers proporțională cu pătratul distanței reciproce. *).

Fie , în continuare, 4 sarcini magnetice dispuse astfel încît distanțele δl_1 și δl_2 să fie mult mai mici în comparație cu toate celelalte dis-

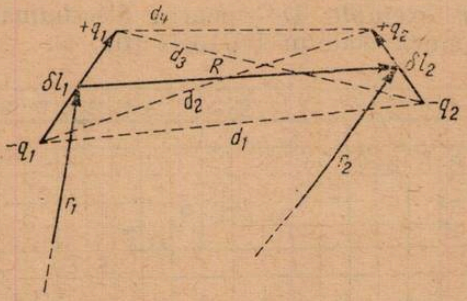


Fig. 1

tanțe sugerate de configurație (vezi fig. 1). Prin simpla inspectare a figurii se găsesc următoarele expresii pentru vectorii distanțelor respective :

$$\vec{d}_1 = \vec{R} - \frac{1}{2}(\delta\vec{l}_2 - \delta\vec{l}_1) \quad \vec{d}_3 = \vec{R} - \frac{1}{2}(\delta\vec{l}_2 + \delta\vec{l}_1)$$

$$\vec{R} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \quad (1)$$

$$\vec{d}_2 = \vec{R} + \frac{1}{2}(\delta\vec{l}_2 + \delta\vec{l}_1) \quad \vec{d}_4 = \vec{R} + \frac{1}{2}(\delta\vec{l}_2 - \delta\vec{l}_1)$$

Energia întregii configurații este în acest caz dată de formula :

$$E = -\left(\frac{\tilde{q}_1^2}{|\delta l_1|} + \frac{\tilde{q}_2^2}{|\delta l_2|}\right) + \tilde{q}_1\tilde{q}_2\left(\frac{1}{|d_1|} - \frac{1}{|d_2|} - \frac{1}{|d_3|} + \frac{1}{|d_4|}\right) \quad (2)$$

care poate fi simplificată sensibil introducînd în ea expresiile vectorilor $\vec{d}_k$ și apoi procedînd la o dezvoltare în serie după puterile lui $\delta\vec{l}_1$, și $\delta\vec{l}_2$ pînă la termenii pătratici, inclusiv. Expresia din prima paranteză din (2) devine infinită cînd δl_1 și δl_2 tind spre zero. Ea constituie așa zisa self-energie a interacției dipolare, care nu trebuie luată în considerație. Energia rămasă capătă astfel expresia :

$$E + \left(\frac{\tilde{q}_1^2}{|\delta l_1|} + \frac{\tilde{q}_2^2}{|\delta l_2|}\right) = E_{\substack{dipol-\\dipol}} \approx \left(\frac{\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2}{R^3} - 3\frac{(\vec{\mu}_1\vec{R})(\vec{\mu}_2\vec{R})}{R^5}\right) \quad (3)$$

în care s-au introdus notațiile $\vec{\mu}_1 = \tilde{q}_1\delta\vec{l}_1$, $\vec{\mu}_2 = \tilde{q}_2\delta\vec{l}_2$. Pseudo-vectorii $\vec{\mu}_1$, $\vec{\mu}_2$ se numesc, prin definiție, dipoli magnetici. Se face de obicei convenția că distanța dintre sarcinile dipolului tinde la zero, în timp ce sar-

[2] Lege descoperită și experimentată de Charles Augustin Coulomb (1785)

cinile tind la infinit, astfel încît dipolul însuşi să rămînă cu o valoare finită şi să fie localizat într-un anumit punct din spaţiu.

Un pas mai departe în investigarea proprietăţilor magnetice ale materiei îl constituie introducerea noţiunii de foiţă magnetică. Foiţa magnetică poate fi imaginată ca o pătură de grosime infinitesimală şi care în secţiune se prezintă constituită din dipoli avînd toţi sarcina pozitivă pe aceeaşi suprafaţă şi — respectiv — sarcina negativă pe cealaltă suprafaţă. Se consideră, prin definiţie, că sarcinile pozitive sînt situate pe suprafaţa corespunzătoare normalei exterioare (partea convexă a foiţei). Menţionăm că normala $\vec{n}$ indică totodată şi sensul de orientare al dipolilor-elementari din care este constituită foiţa. Este adeseori convenabil să se definească elementul vectorial al suprafeţei elementare prin relaţia $d\vec{S} = \vec{n}\, dS$. Caracterizarea magnetică a foiţei se face cu ajutorul unei mărimi Φ, numită uneori „putinţă a foiţei" şi care reprezintă de fapt densitatea de distribuţie a dipolilor (normal) pe suprafaţă. $\Phi = \frac{d\mu}{dS}$. În cele ce urmează, vom considera cazul unei distribuţii constante. Să estimăm în acest caz mărimile energetice ale foiţei (vezi fig. 2). Potenţialul elementar produs în punctul $\vec{r}$, de suprafaţa elementară dS din punctul $\vec{r'}$ este:

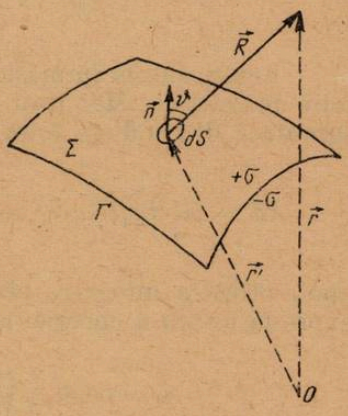


Fig. 2

$$dV = -d\vec{\mu}\left(\nabla_r \frac{1}{R}\right) = d\vec{\mu}\left(\nabla_{r'} \frac{1}{R}\right) =$$

$$= \Phi\vec{n}\left(\nabla_{r'} \frac{1}{R}\right) dS = \Phi\left(\nabla_{r'} \frac{1}{R}\right) \cdot d\vec{S}\,(\vec{r'}) \quad (4)$$

Potenţialul V al foiţei va fi prin urmare:

$$V = \Phi \int\left(\left(\nabla_{r'} \frac{1}{R}\right) \cdot d\vec{S}\,(\vec{r'})\right. \quad (5)$$

unde integrarea se face peste întreaga suprafaţă a foiţei, iar mărimea Φ, presupusă constantă, a fost scoasă afară de sub integrală. Prin definiţie (şi prin analogie cu electrostatica) cîmpul magnetic al foiţei este dat de gradientul potenţialului, anume:

$$\vec{H} = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \Phi \int\left(\nabla_{r'} \frac{1}{R}\right) d\vec{S}\,(\vec{r'}) = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \Phi \int \frac{\vec{R}\, d\vec{S}}{R^3} = -\Phi \int\left(\frac{d\vec{S}}{R^3} - 3\frac{(\vec{R}\, d\vec{S})\vec{R}}{R^5}\right) \quad (6)$$

Dar, deoarece $d\vec{S}$ este o mărime constantă în operaţia de derivare faţă de $\vec{r}$, avem satisfăcută identitatea:

$$\nabla_r \times\left(\frac{d\vec{S} \times \vec{R}}{R^3}\right) = -(d\vec{S}\nabla_r)\frac{\vec{R}}{R^3} = -\left(\frac{d\vec{S}}{R^3} - 3\left(\frac{d\vec{S}\vec{R}}{R^5}\vec{R}\right)\right) \quad (7)$$

astfel încît expresia cîmpului magnetic se scrie sub forma cunoscută, ca rotor al unui potențial vector :

$$\vec{H} = \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \times \Phi \int \frac{d\vec{S} \times \vec{R}}{R^3} = \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \times \vec{A} \quad ; \quad \vec{A} = \Phi \int \frac{d\vec{S} \times \vec{R}}{R^3} \tag{8}$$

Potrivit binecunoscutei teoreme a lui Stokes & Ampère :

$$\int_{(\Sigma)} d\vec{S}(\vec{r}') \times (\nabla_r f(R)) = \int_{(\Gamma)} f(R)\, d\vec{s} \tag{9}$$

unde (Γ) este conturul suprafeței (Σ), iar ($d\vec{S}$, $d\vec{s}$) sînt elementele orientate ale suprafeței, respectiv conturului (astfel încît suprafața să fie ocolită și lăsată tot timpul la stînga, iar normala exterioară a suprafeții să fie deasupra), putem transforma expresia lui $\vec{A}$ într-o integrală de linie :

$$\vec{A} = -\Phi \oint_{\Gamma} \frac{d\vec{s}}{R} \tag{10}$$

Acum sîntem în măsură să deducem expresia interacției dintre două foițe magnetice. Mai întîi scriem energia potențială a unui element de suprafață din a doua foiță în cîmpul magnetic produs de prima foiță :

$$dE = -d\vec{\mu}_2 \vec{H}_{1\to 2} = -\Phi_2 d\vec{S}_2 \cdot \int_{\Sigma_1} -\Phi_1 \left(\frac{d\vec{S}_1}{R_{12}^3} - 3\frac{(\vec{R}_{12} d\vec{S}_1)\vec{R}_{12}}{R_{12}^5} \right) \tag{11}$$

apoi, printr-o integrare efectuată asupra celei de-a doua foițe obținem expresia dorită a energiei de interacție :

$$E = \Phi_1 \Phi_2 \int_{\Sigma_1} \int_{\Sigma_2} \left\{ \frac{d\vec{S}_1 d\vec{S}_2}{R_{12}^3} - 3\frac{(d\vec{S}_1 \vec{R}_{12})(d\vec{S}_2 \vec{R}_{12})}{R_{12}^5} \right\} \tag{12}$$

Formula (12) poate fi privită ca o generalizare naturală a formulei (3) în cazul dipolilor magnetici spațial extinși, ceea ce motivează oportunitatea introducerii noțiunii de cîmp magnetic. Pe de altă parte, avînd în vedere că putem scrie cîmpul magnetic cu ajutorul potențialului vector, rezultă pentru estimarea interacției în cauză, procedura alternativă :

$$dE = -d\vec{\mu}_2 \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}_2} \times \vec{A}_{1\to 2} \right) = -\Phi_2 d\vec{S}_2 \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}_2} \times \vec{A}_{1\to 2} \right) \tag{13}$$

$$E = -\Phi_2 \int_{\Sigma_2} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}_2} \times \vec{A}_{1\to 2} \right) d\vec{S}_2 = -\Phi_2 \oint_{\Gamma_2} \vec{A}_{1\to 2} d\vec{s}_2 \tag{14}$$

Dar, potrivit formulei (10), potențialul vector se scrie sub forma :

$$\vec{A}_{1\to 2} = -\Phi_1 \oint_{\Gamma_1} \frac{d\vec{s}_1}{R_{12}} \tag{15}$$

Purtînd acum expresia (15) în (14), obţinem pentru energia de interacţie între cele două foiţe magnetice formula :

$$E = + \Phi_1 \Phi_2 \oint_{\Gamma_1} \oint_{\Gamma_2} \frac{\vec{ds_1}\,\vec{ds_2}}{R_{12}} \qquad (16)$$

În acest fel, integrala dublă din (12) luată peste suprafeţele celor două foiţe a fost redusă la o integrală dublă luată peste conturele respectivelor foiţe. Formula (16) se atribuie de obicei lui Carl Neumann (1873) care, la rîndul său, se pare că o preia de la Franz Neumann (1845 & 1847). Ea este esenţială, aşa cum vom vedea mai departe, în stabilirea relaţiei de bază între electricitate şi magnetism.

Electrodinamica lui André Marie Ampère

În perioada evului mediu, electricitatea şi magnetismul continuă să fie două domenii separate ale fizicii (sau filosofiei naturale, cum se prefera să se spună pe atunci). Istoria consemnează cîteva progrese în magnetism dintre care citäm : descoperirea acului magnetic de savantul chinez Shen Kua (1030—1093) şi descoperirea că însăşi Terra este un magnet (William Gilbert of Colchester, 1600). După formularea de către Coulomb a legii cantitative de interacţie între polii magnetici, magnetismul devine o ştiinţă exactă, continuînd totuşi să rămînă independentă, aparent fără nici o relaţie cu electricitatea. Abia în toamna lui 1820, fizicianul danez Hans Christian Oersted face o observaţie de importanţă inestimabilă pentru întreaga dezvoltare ulterioară a electromagnetismului, anume, constată deviaţia unui ac magnetic la apropierea lui de un curent electric. La numai cîteva zile după ce acest rezultat a fost dat publicităţii, savantul francez André Marie Ampère prezintă Academiei de Ştiinţe din Paris (18 Sept. 1820) celebrul său memoriu în care stabileşte legea cantitativă de interacţie între curenţii electrici, precum şi proprietăţile magnetice ale acestora. Este data de naştere a electrodinamicii moderne. Denumirea îi aparţine tot lui Ampère. Dată fiind dezvoltarea relativ slabă a mecanicii teoretice pe vremea sa, Ampère a comis şi unele erori. Menţionäm faptul că forţa ce se exercită între două elemente de curent, dedusă de el, nu derivă dintr-un potenţial decît în circumstanţe particulare. De asemenea, ipoteza că respectiva forţă trebuie să fie dirijată după dreapta care uneşte respectivele elemente de curent nu are o motivare peremptorie. Din fericire, aceste erori nu au efect asupra interacţiei dintre două circuite închise de curent, fapt care i-a permis lui Ampère să deducă relaţia corectă între electricitate şi magnetism.

În prezenta expunere, noi vom urma întocmai raţionamentul lui Ampère, mai puţin erorile lui, şi ne vom orienta permanent astfel încît să dăm cîştig de cauză principiilor universale ale mecanicii. Din examinarea, atît a lucrărilor originale ale lui Ampère cît şi a expunerii făcută de Henri Poincaré asupra acestor lucrări, noi am ajuns la concluzia că raţionamentele lui Ampère sînt corecte, cu condiţia să fie aplicate nu asupra conceptului de forţă ci asupra celui de energie. Primul principiu experimental, dedus de Ampère, s-ar putea numi „principiu de compoziţie" şi are — în interpretarea noastră — următoarea formulare matematică :

$$\delta U = \delta s_1 \delta s_2 I_1 I_2 \cdot F_m\left(\frac{\delta \vec{s_1} r}{\delta s_1 r}, \frac{\delta \vec{s_2} r}{\delta s_2 r}, \frac{\delta \vec{s_1} \delta \vec{s_2}}{\delta s_1 \delta s_2}, r\right) = \mathrm{f}\,(\delta s_1, \delta s_2) \qquad (17)$$

unde δU este energia de interacție între elementele de curent $(\delta s_1, \delta s_2)$, I_1, I_2 sînt curenții (staționari) care circulă prin aceste elemente, r este distanța reciprocă dintre $\delta \vec{s}_1$ și $\delta \vec{s}_2$, iar F o funcție ce urmează a fi determinată ulterior. Natural, $(\delta s_1, \delta s_2)$ sînt elemente din două circuite (Γ_1, Γ_2) neapărat închise (vezi fig. 3). Al doilea principiu experimental

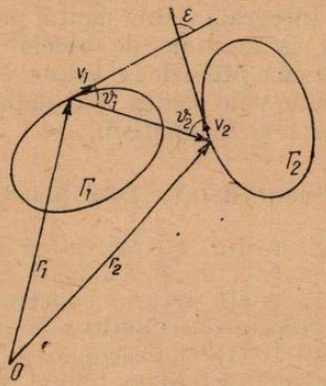


Fig. 3

descoperit de Ampère este cunoscut sub numele de „principiul curenților sinuoși". Potrivit acestei axiome, energia de interacție între două elemente de curent (ds_1, ds_2) este egală cu suma energiilor de interacție între proiecțiile cartesiene ale acestor elemente. Această „aditivitate" reclamă satisfacerea următoarei ecuații funcționale:

$$\begin{aligned} f(\delta s_1, \delta s_2) = {} & \mathrm{f}(\delta x_1, \delta x_2) + \mathrm{f}(\delta x_1, \delta y_2) + \mathrm{f}(\delta x_1, \delta z_2) \\ & + \mathrm{f}(\delta g_1, \delta x_2) + \mathrm{f}(\delta y_1, \delta y_2) + \mathrm{f}(\delta y_1, \delta z_2) \\ & + \mathrm{f}(\delta z_1, \delta x_2,) + \mathrm{f}(\delta z_1, \delta y_2) + \mathrm{f}(\delta z_1, \delta z_2) \end{aligned} \tag{18}$$

Din principiile de „compoziție" și „aditivitate" rezultă atunci în mod necesar următoarea expresie pentru δU:

$$\delta U = I_1 I_2 \left\{ g_1(r) \delta \vec{s}_1 \, \delta \vec{s}_2 + g_2(r) \frac{(\delta \vec{s}_1, \vec{r})\,(\delta \vec{s}_2 \vec{r})}{r^2} \right\} \tag{19}$$

În sfîrșit, al treilea principiu experimental stabilește o „independență de configurație" (unghiulară) a raportului energiilor de interacție corespunzătoare la două distanțe reciproce diferite:

$$\frac{\delta U(r_{\mathrm{II}}, \theta_1, \theta_2, \varepsilon)}{\delta U(r_{\mathrm{I}}, \theta_1, \theta_2, \varepsilon)} = \mathrm{h}\,(r_{\mathrm{I}}, r_{\mathrm{II}}) \tag{20}$$

Relația (20) implică proporționalitatea între funcțiunile $g_1(r)$ și $g_2(r)$, anume:

$$g_1(r) = K_1 g(r) \quad , \quad g_2(r) = K_2 g(r) \tag{21}$$

Expresia energiei elementare de interacție devine acum:

$$\delta U = I_1 I_2 g(r) \left\{ K_1 \delta \vec{s}_1 \delta \vec{s}_2 + K_2 \frac{(\delta \vec{s}_1 \vec{r})\,(\delta \vec{s}_2 \vec{r})}{r^2} \right\} \tag{22}$$

Ultima etapă care a mai rămas este determinarea funcției $g(r)$. Inspirat probabil din faptul că legile de interacție ale lui Coulomb prevedeau o forță invers proporțională cu pătratul distanței fie între sarcini (electrice), fie între pseudo-sarcini (poli), Ampère propune mai întîi, și apoi verifică experimental o expresie de forma :

$$g(r) = \frac{1}{C^2 r} \tag{23}$$

unde C este o constantă avînd dimensiuni de viteză. Deocamdată, mărimea δU conține trei constante nedeterminate :

$$\delta U = \frac{1}{C^2}\frac{I_1 I_2}{r}\left\{K_1 \vec{\delta s}_1 \vec{\delta s}_2 + K_2 \frac{(\vec{\delta s}_1 \vec{r})\ (\vec{\delta s}_2 \vec{r})}{r^2}\right\} \tag{24}$$

Pentru a merge mai departe, este necesar mai întîi să prezentăm o anumită teoremă matematică, dedusă prima dată tot de Ampère. Referindu-ne la fig. 3 și notînd cu (v_1, v_2) vitezele sarcinilor care se mișcă prin circuitul Γ_1, respectiv Γ_2, avem mai întîi relațiile evidente :

$$v_1 dt = ds_1,\ v_2 dt = ds_2,\ \vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$$

Să considerăm acum variația vectorului $\vec{r}_1$, păstrînd pe $\vec{r}_2$ constant. În acest caz r va depinde evident de s_1 (arcul de curbă măsurat pe Γ_1 de la un anumit reper convențional). Avem :

$$d\vec{r}^2 = 2\vec{r}d\vec{r} = -2\vec{r}d\vec{r}_1 = 2r dr$$

$$2r dr/ds_1 = -2\vec{r}\frac{d\vec{r}_1}{v_1 dt} = -2\frac{\vec{r}\,\vec{v}_1}{v_1} = -2r\cos\theta_1 \tag{25}$$

$$\frac{dr}{ds_1} = -\cos\theta_1 = -\vec{r}\,\vec{v}_1 / r v_1$$

Estimăm, în continuare, variația lui $\vec{r}_2$, păstrînd $\vec{r}_1$ constant. Avem analog :

$$d\vec{r}^2 = 2\vec{r}d\vec{r} = 2\vec{r}d\vec{r}_2 = 2r dr$$

$$2r\, dr/ds_2 = 2\vec{r}\frac{d\vec{r}_2}{v_2 dt} = 2\frac{\vec{r}\,\vec{v}_2}{v_2} = -2r\cos\theta_2 \tag{26}$$

$$\frac{dr}{ds_2} = -\cos\theta_2 = +\vec{r}\,\vec{v}_2 / r v_2$$

În sfîrșit, să efectuăm variația vectorului $\vec{r}_2$, după ce în prealabil am efectuat variația lui $\vec{r}_1$. Obținem :

$$r\frac{dr}{ds_1} = -\vec{r}\frac{d\vec{r}_1}{ds_1} \tag{27}$$

$$r\frac{d^2 r}{ds_1\, ds_2} + \frac{dr}{ds_2}\frac{dr}{ds_1} = -\frac{d\vec{r}_2}{ds_2}\cdot\frac{d\vec{r}_1}{ds_1} = -\frac{\vec{v}_2}{v_2}\frac{\vec{v}_1}{v_1} = -\cos\varepsilon$$

Din (25), (26) și (27) rezultă, în concluzie, identitatea :

$$\frac{ds_1\, ds_2}{r}\left(r\,\frac{d^2 r}{ds_1 ds_2}\right) = -(\cos\varepsilon + \cos\theta_1 \cos\theta_2)\,\frac{ds_1 ds^2}{r} \tag{28}$$

$$= -\frac{1}{r}\left\{\vec{ds_1}\,\vec{ds_2} - \frac{(\vec{ds_1}\,\vec{r})\,(\vec{ds_2}\,\vec{r})}{r^2}\right\}$$

Deoarece prin integrare pe circuitele închise (Γ_1, Γ_2), expresia (28) se anulează, rezultă că putem adăuga la energia elementară din (24) următoarea cantitate infinitesimală :

$$\delta\, U_{exced} = \frac{1}{C^2}\,\frac{I_1 I_2}{r}\left\{K_2 \vec{\delta s_1}\vec{\delta s_2} - K_2\,\frac{(\vec{\delta s_1}\vec{r})(\vec{\delta s_2}\vec{r})}{r^2}\right\} \tag{29}$$

fără a schimba energia potențială de interacție a celor două circuite închise. Energia U capătă astfel o formă analogă cu cea din cazul foițelor magnetice :

$$U = \frac{K_1+K_2}{C^2}\, I_1 I_2 \oint_{\Gamma_1}\oint_{\Gamma_2} \frac{\vec{ds_1}\,\vec{ds_2}}{R_{12}} \tag{30}$$

Este limpede, în primul rînd, faptul că suma K_1+K_2 este diferită de zero, altfel energia U ar fi nulă. Mai mult chiar, din studiul acțiunii curenților rezultă că trebuie să avem $K_1+K_2 > 0$, ceea ce ne permite să facem următoarea schimbare convenabilă de constante :

$$k_1 = \frac{K_1}{K_1+K_2}\,,\; k_2 = \frac{K_2}{K_1+K_2},\; c = \frac{C}{\sqrt{K_1+K_2}} \tag{31}$$

În noua notație, energia totală este dată de formula:

$$U = \frac{1}{c^2}\, I_1\, I_2 \oint_{\Gamma 1}\oint_{\Gamma 2} \frac{\vec{ds_1}\,\vec{ds_2}}{R_{12}} \tag{32}$$

în timp ce energia elementară devine :

$$\delta U = \frac{I_1\, I_2}{c^2 r}\left\{k_2\, \vec{\delta s_1}\vec{\delta s_2} + k_2\,\frac{(\vec{\delta s_1}\vec{r})(\vec{\delta s_2}\vec{r})}{r_2}\right. \tag{33}$$

Coeficienți k_1, k_2 satisfac acum relația $k_1 + k_2 = 1$.
Constanta, de dimensiunile unei viteze, care apare în (32) și (33) se numește constantă electrodinamică. Formula (32) o găsim în lucrările lui Franz Neuman (1845 & 1847), iar forma diferențială (33) apare prima dată în lucrările din 1874 ale lui Hermann von Helmholtz.

Relația între electricitate și magnetism. Comparînd între ele formulele (16 și (32), constatăm marea lor asemănare formală. Am fi tentați să afirmăm ca Ampère că trebuie să existe o relație de forma:

$$\Phi = \frac{1}{c}\, I \tag{34}$$

care să permită echivalarea unui curent staţionar închis, de intensitate I, cu o foiţă magnetică de putinţă Φ. Pentru ca această supoziţie să devină o cetitudine ar trebui ca o expresie, pentru energia de interacţie, de forma celor amintite, să exite între o buclă de curent şi o foiţă magnetică; fapt pe care a avut grijă să-l verifice tot Ampère. Marea supoziţie a lui Ampère, cuprinsă în formula (34), corespunde aşadar relalităţii; ea stabileşte o relaţie între electricitate şi magnetism, care de fapt reprezintă o reducere a magnetismului la sarcini electrice în mişcare. Concepţia lui Ampère, după care magneţii naturali ar fi formaţi din multe bucle mici de curenţi staţionari, cu orientare ordonată, a dominat în fizică pînă la apariţia teoriei lui Paul Dirac (1927), care a relevat posibilitatea existenţei unor dipoli magnetici intrinseci ai particulelor elementare, ne legaţi de vreo mişcare orbitală a sarcinilor. Astăzi se consideră că sursele magnetismului au o natură dublă atît datorită curenţilor orbitali ai lui Ampère, cît şi dipolilor magnetici intrinseci ai lui Dirac. Relaţia (34) a fost, mult mai tîrziu, pusă sub o formă sugestivă de către Paul Langevin (1905) şi exploatată apoi de Sir Joseph Larmor în cadrul teoriei proprietăţilor magnetice ale substanţei. Să demonstrăm şi noi ceea ce se cheamă „teorema lui Larmor". Să aplicăm relaţia respectivă în cazul unui curent staţionar circular produs de mişcarea unei sarcini q. Deoarece în acest caz particular $\Phi = \mu/\pi r^2$ şi $I = q/\left(\frac{2\pi r}{v}\right)$ (r fiind raza cercului, v viteza de mişcare a sarcinii), obţinem pentru dipolul magnetic μ expresia:

$$\mu = \frac{1}{2}\frac{v}{c} qr \tag{35}$$

Se constată, aşa cum era de aşteptat, că dimensiunile dipolului magnetic sînt aceleaşi cu ale dipolului electric. Totuşi, să nu uităm că $\vec{\mu}$ este un pseudovector şi nu un vector. În plus, orientarea lui $\vec{\mu}$ este dată de normala exterioară la suprafaţa buclei de curent. Notînd cu $\vec{n}$ versorul normalei respective, avem, evident, identitatea:

$$\vec{n} = \frac{\vec{r} \times \vec{v}}{rv} \tag{36}$$

Din (35) şi (36) rezultă atunci binecunoscuta formulă:

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2mc}\left(\vec{r} \times \vec{p}\right) \tag{37}$$

unde am înmulţit şi împărţit cu masa m a particulei şi am notat cu $\vec{p}$ impulsul particulei (încărcate). Am ajuns la concluzia că relaţia (34) a lui Ampère este în acord cu caracterul de pseudo vector al dipolului magnetic şi deci şi cu caracterul de pseudo vector (vector axial) al cîmpului magnetic. Putem, cu alte cuvinte, afirma că ecuaţia fundamentală (34) nu numai că stabileşte o relaţie cantitativă între fenomenele electrice şi magnetice, dar, în acelaşi timp, prescrie şi caracterele de simetrie ale cîmpurilor. Dar, desigur, rămîne încă o anume nedumerire: ≪ De ce

n-am face în definitiv o legătură între o foiță electrică de putință Ψ și un curent (nespecificat) staționar, închis J, anume:

$$\Psi = \frac{1}{c} J \, ? \gg \tag{38}$$

Deoarece observația este legitimă, nu o putem ignora. Investigația acestei corelații, în circumstanțele specificate de Larmor, ne-ar conduce la o expresie de forma:

$$\vec{\delta} = \frac{\tilde{q}}{2 m c} \left(\vec{r} \times \vec{p} \right) \tag{39}$$

unde am notat cu $\vec{\delta}$ dipolul electric și cu $\tilde{q}$ „sarcina" transportată de „curentul" J. Deoarece dipolul electric are caracterul de simetrie spațială orto (vector polar) rezultă că mărimea $\tilde{q}$ trebuie să aibă caracterul pseudo, cu alte cuvinte trebuie identificată cu sarcina magnetică. După cum am amintit în altă parte, sarcini magnetice libere se pare că nu există. Totuși, este cazul să menționăm aici că detectarea, eventuală, a unui dipol electric în mișcarea orbitală a unei particule elementare ar putea fi direct corelată cu existența sarcinii magnetice (în ultimul timp, astfel de dipoli sînt insistent căutați, inclusiv la I.F.A.).

MIȘCAREA PARTICULELOR ÎN MAGNETOSFERĂ

R. MAXIM-GAZI Centrul de Cercetări Tehnice și Fizice, Iași.

Furtunile magnetice, aurorele polare, centurile de radiații și magnetosfera Pămîntului sînt consecințe ale unor procese dinamice care au loc în capcana geomagnetică și la frontiera sa. Acest complex de fenomene geofizice este denumit dinamica capcanei geomagnetice. Procesul dinamic de bază este interacțiunea dintre fluxul corpuscular solar și cîmpul geomagnetic, interacțiune care duce la formarea magnetosferei Pămîntului. Celelalte procese sînt consecințe ale procesului dinamic fundamental.

Ce este fluxul corpuscular solar? Soarele emite radiații X, ultraviolete și radiații corpusculare (electroni și protoni). Razele X și cele ultraviolete acționează numai în straturile superioare ale atmosferei și în ionosferă, pe cînd radiațiile corpusculare acționează asupra cîmpului interplanetar. În timpul exploziilor solare se emit protoni de energii mari de ordinul KeV și cu durată de viață de cîteva ore. Acest flux continuu de protoni de energii relativ mari, care are aspectul unui fluid, cu excepția unor domenii mici și care este condiționat de propagarea hidrodinamică

a coroanei solare se numeşte *vînt solar* (flux corpuscular solar). În timpul perioadelor calme, în lipsa unor explozii puternice pe Soare, viteza vîntului solar este cam de 300 km/s, ea ajungînd pînă la 2000 km/s după explozii solare puternice. Vîntul solar are aspectul unor unde de şoc hidrodinamice. Ca rezultat al penetraţiei particulelor, vîntul solar interacţionează cu cîmpul geomagnetic formînd aşa numitul domeniu de tranziţie. Ca urmare a acestui fapt cîmpul geomagnetic este localizat într-un domeniu limitat din spaţiul cosmic în vecinătatea Pămîntului, domeniul numit magnetosferă.

Prin interacţiunea vîntului solar cu cîmpul geomagnetic, liniile de forţă care ies din calotele polare se alungesc şi formează o coadă cu un strat neutru în interiorul ei. Lungimea acestei cozi depinde de activitatea solară. Stratul neutru din coada geomagnetică are o rază mai mică decît raza Pămîntului, şi apare ca urmare a schimbării sensului cîmpul în această zonă.

După cum am mai spus la baza dinamicii capcanei geomagnetice stă interacţiunea fluxului de particule cu cîmpul geomagnetic. Deci va trebui să studiem mişcarea particulelor încărcate în cîmpul geomagnetic.

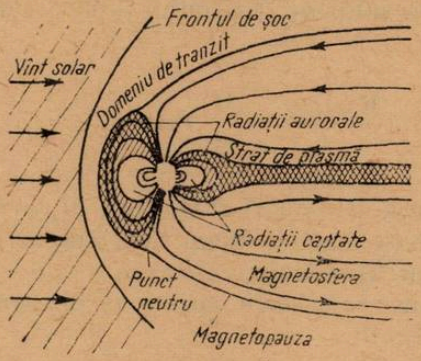


Fig. 1

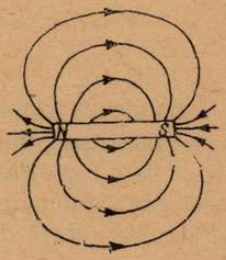


Fig. 2

Mişcarea particulelor încărcate în cîmpul geomagnetic. Störmer a încercat să rezolve această problemă considerînd mişcarea particulelor în cîmpul geomagnetic luat sub forma unui dipol extins la infinit. În fig. 2 am prezentat un astfel de cîmp.

Metoda lui Störmer [1] constă în rezolvarea ecuaţiilor de mişcare a particulelor în acest cîmp. Astfel ecuaţiile de mişcare a unei particule încărcate care se mişcă cu o viteză $\vec{v}$ şi care nu interacţionează cu celelalte particule sînt de forma :

$$\frac{\mathrm{d}^2\vec{r}}{\mathrm{d}t^2} = \frac{Me}{mcr^5}\left[\frac{\mathrm{d}\vec{r}}{\mathrm{d}t} \times \left(3\vec{r}\,z - r^2\frac{\vec{z}}{z}\right)\right] \qquad (1)$$

unde : M — este momentul magnetic al dipolului.

$\vec{r}$ — este raza vectoare a unui punct faţă de originea sistemului de coordonate luată în centrul dipolului.

m — este masa particulei.

c — este viteza luminii.

Rezultatele au arătat că zonele permise pentru pătrunderea particulelor sînt separate de cele interzise de curba :

$$Q = 0 \tag{2}$$

unde :

$$Q = 1 - \left(\frac{2\gamma_k}{R} + \frac{R}{r^3}\right)^2 \tag{3}$$

cu γ_k = constantele de integrare ale lui Störmer. În acest caz s-a găsit că pentru și $0 > \gamma > -1$, particulele se pot apropia de dipol. Dar Störmer nu ține cont de interacțiunea particulelor și nu dă o legătură cantitativă între viteză, energie și densitate de sarcină. Acest inconvenient este înlăturat în urma ultimelor cercetări care au arătat că cîmpul geomagnetic este localizat într-un domeniu limitat în spațiul cosmic, domeniu numit magnetosfera Pămîntului.

În acest caz se consideră că în partea centrală a magnetosferei, pe partea luminată de soare, în intervalul de latitudini $\pm 60°$, cîmpul este descris de potențialul :

$$U = U_0 + U_1 = -\frac{M_0 \sin\varphi}{r^2} - \frac{M_1}{r_0^2} r \sin\varphi \tag{4}$$

unde φ = latitudinea geomagnetică, $M_0 = 0{,}31\ a^3$ G. cm^3, $M_1 = 0{,}41\ a^3$G. cm^3, r_0 este distanța pînă la limita magnetosferei de-a lungul liniei Pămînt-Soare, a este raza Pămîntului. Totdeauna vom avea $0 \leqslant r \leqslant r_0$. Aplicînd în acest caz metoda lui Störmer se găsește curba ce desparte zonele permise și interzise dată de ecuația :

$$Q = 1 - \left(\frac{\rho}{r^3} - \alpha\rho + \frac{2\gamma_k}{\rho}\right)^2 = 0 \tag{5}$$

$$\text{cu } \alpha = \frac{M_1}{M_0} \cdot \frac{1}{r_0^3} \tag{6}$$

Ecuația (4) s-a rezolvat numeric trăgîndu-se concluzia că forma și dimensiunile acestor zone depind de energia particulelor. S-au delimitat următoarele situații :

a) $\alpha > 0{,}1924$, pentru $r_0 = 10a$ și pentru protoni de energie $E <$ 730 MeV oricare ar fi valorile lui γ_k, există numai zone permise interioare, nelegate de spațiul din exteriorul magnetosferei. Chiar dacă frontiera domeniului ocupat de magnetosferă taie aceste zone, totuși nu este posibilă captarea particulelor.

b) $\alpha < 0{,}1924$, poate exista un domeniu permis deschis pentru protoni cu $E > 730$ MeV. Aceste două posibilități apar în timpul perioadelor

magnetice liniştite. În cazul furtunilor magnetice, cînd frontiera magnetosferei se apropie de pămînt, iar cîmpul din interiorul ei se intensifică se va observa că şi frontierele zonelor permise şi interzise se apropie de Pămînt. Apariţia domeniilor permise deschise are loc pentru $\alpha < 0{,}1924$ şi $r_0 = 6\,a$, ceea ce corespunde protonilor cu $E > 2{,}95$ MeV. Aceste rezultate au permis să tragem concluzia că pătrunderea particulelor în magnetosferă este condiţionată de faptul că în urma comprimării magnetosferei (în perioada furtunilor magnetice) are loc o creştere a intensităţii cîmpului geomagnetic în special în partea centrală a magnetosferei. Ca urmare, în această porţiune probabilitatea de pătrundere a particulelor este mică. Singurele zone în care probabilitatea de pătrundere este mare este cea din dreptul punctelor neutre unde s-a găsit că $H \simeq 0$.

Mişcarea particulelor în zona punctelor neutre. Mead a obţinut potenţialul scalar al cîmpului geomagnetic ţinînd cont şi de distribuţia curenţilor de suprafaţă pe care îi consideră protonici. La latitudini superioare punctului neutru, curentul de suprafaţă intensifică cîmpul din interiorul magnetosferei (avînd aceeaşi direcţie cu liniile de forţă ale cîmpului), iar la latitudini inferioare punctului neutru, el micşorează cîmpul (avînd sens contrar acestuia).

Ca urmare aceşti curenţi urmează să se închidă în jurul punctului neutru formînd nişte curenţi inelari. Prin micşorarea pînă la zero a razei inelului se obţine punctul neutru. Locul geometric al acestor puncte este linia neutră.

Cîmpul geomagnetic în vecinătatea punctului neutru este micşorat de către cîmpul acestor curenţi inelari. Acest efect de schimbare a cîmpului geomegnetic va depinde de raza inelului, observîndu-se că el devine sensibil mare pentru $l \sim 2a$. Ca urmare pe suprafaţa magnetosferei se formează o adîncitură cu centrul pe linia neutră. Curenţii de suprafaţă care apar pe pereţii gropii au aspectul unei spirale avînd ca efect lărgirea gropii. Această groapă dă posibilitatea particulelor să treacă prin stratul de frontieră. În fig. 3 este reprezentat modelul plan al gropii, cu potenţialul dat de expresia :

$$U = \frac{A}{2}(x^2 - z^2), \quad A = \text{const.}, \quad z > 0 \tag{6}$$

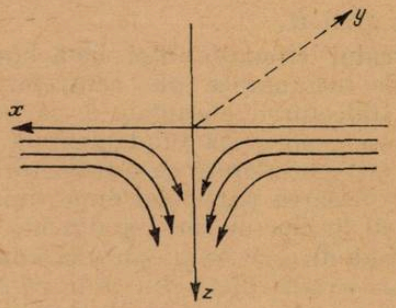


Fig. 3

Studiindu-se mişcarea unei particule încărcate în cîmpul de potenţial (6) s-a ajuns la următoarele concluzii :

— dacă $x=0$, particula se mişcă cu o viteză v_s de-a lungul axei Oz (axa gropii) în planul **xOy**. Particula nu suferă nici o reflexie magnetică, adică nu se produce nici o redistribuire a energiei în mişcarea perpendiculară şi paralelă la cîmp. Ca urmare particulele pot pătrunde în groapă.

— dacă $z=0$, particula se mişcă de-a lungul unei linii de forţă magnetică perpendiculară pe **Oz** cu viteză contantă w_s.

Mişcarea particulelor în interiorul magnetosferei. Cîmpul geomagnetic fiind neuniform, particula va executa ceea ce în literatură se numeşte o mişcare de drift (1). În fig. 4 este reprezentat driftul unei particule în cîmp magnetic neomogen.

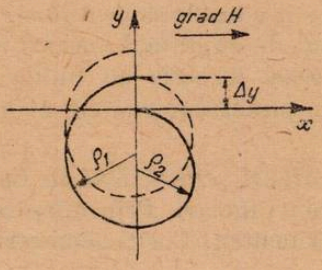


Fig. 4

Se observă că la fiecare rotaţie completă, particula se deplasează pe direcţia grad H. Viteza de drift este de forma :

$$\vec{v}_d = \frac{m\,c\,(v_\perp + 2\,v_\parallel)}{2qH_\perp}\,\vec{h}_1 \times \operatorname{grad}\vec{H} \qquad (7)$$

În acest caz, cînd se consideră mişcarea unei particule într-un cîmp neomogen de formă arbitrară, cînd intensitatea variază atît după direcţia vectorului $\vec{H}$, cît şi perpendicular pe el, mişcarea ei se descompune în trei mişcări :

— rotaţie după o circumferinţă Larmor în jurul liniei de forţă.

— mişcarea de drift a centrului circumferinţei după o direcţie perpendiculară pe $\vec{H}$ şi pe grad H.

— mişcarea centrului circumferinţei de-a lungul liniei de forţă. Dacă se unesc poziţiile instantanee ale centrelor circumferinţelor se obţine linia axială a traiectoriei elicoidale a particulei. Forma acestei linii este o caracteristică geometrică fundamentală a mişcării particulei în cîmp intens. Ea poate fi considerată ca o traiectorie mediată a particulei. În cazul general deplasarea particulei după linia axială se compune din mişcarea de-a lungul liniilor de forţă şi din mişcarea de drift perpendiculară pe aceasta. Viteza de drift se micşorează o dată cu creşterea intensităţii cîmpului, iar linia axială diferă din ce în ce mai puţin de linia de forţă a cîmpului pe care s-a găsit particula la momentul iniţial. Dar dacă se studiază mişcarea unei particule într-o regiune limitată din spaţiu

atunci pentru cîmpuri intense mişcarea de drift nu poate fi neglijată. După un interval suficient de mare, particula se poate îndepărta foarte mult de linia de forţă pe care s-a aflat iniţial. În cazul cînd avem o regiune care la margine are cîmpul maxim, iar la mijloc cîmpul minim, o particulă care are un unghi de înclinare/ $\alpha = \measuredangle(v, H)$ / mare, rămîne închisă în acest domeniu. Este cazul unei capcane magnetice.

BIBLIOGRAFIE

1. Геомагнетизм и Аэрономия, 1965, том V № 4
2. *L. A. Arţimovici*, „Reacţii termonucleare dirijate" Editura Tehnică, Bucureşti (196)
3. *W. J. Dulfin*, „Electricity and magnetism" McGraw-Hill Publishing Company Limited, London.
4. *Б. М. Яновский*. Земной магнетизм. Государственное издательство менико-теоретической литературы Москва 1953

STUDIUL CARACTERISTICII DIODEI TUNEL

F. CSAPO, I. ARDELEAN Facultatea de Fizică, Cluj

Dioda tunel a fost creată de către fizicianul japonez *Esaki* la experimentarea unor joncţiuni p—n, avînd un grad înalt de impurităţi, în anul 1958. Spre deosebire de celelalte dispozitive semiconductoare, unde mişcarea purtătorilor de sarcină este descrisă de legile clasice ale fizicii, dioda tunel se bazează pe trecerea purtătorilor de sarcină prin bariera de potenţial, fenomen numit *efect tunel*. Caracteristica voltamperică a diodei tunel este dată în fig. 1.

Explicarea ei se poate face plecînd de la teoria zonală a semiconductorilor [1], [2], şi anume, dacă se ţine cont de faptul că dioda constă

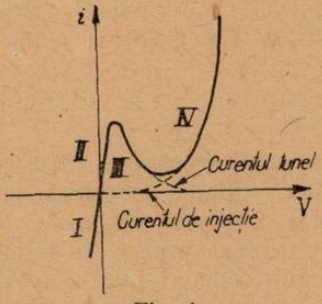


Fig. 1

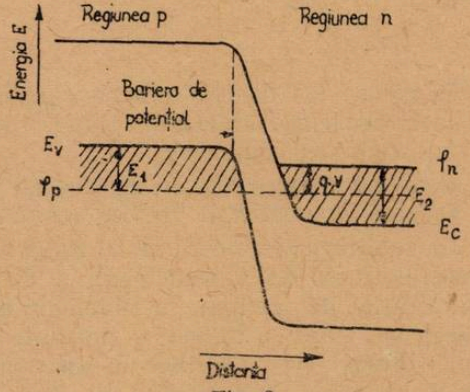


Fig. 2

dintr-o joncţiune p—n, trecerea purtătorilor de sarcină efectuîndu-se prin efect tunel (vezi fig. 2.)

Această trecere a purtătorilor dă naștere la *curentul tunel*, care a fost calculat de Esaki [3], obținîndu-se ecuația :

$$I = A\int_{E_c}^{E_v} (f_c - f_v)\, Z \cdot \rho_c(E) \cdot \rho_v(E)\, dE \qquad (1)$$

unde $\rho_c(E)$ și $\rho_v(E)$ reprezintă densitatea de stare în banda de conducție, respectiv în banda de valență ;

f_c și f_v sînt funcțiile de distribuție Fermi-Dirac în benzile respective ;

E_v — energia maximă a benzii de valență, E_c energia minimă a benzii de conducție ;

E — energia aplicată joncțiunii.

Z — probabilitatea de tranziție tunel.

Dacă ținem cont că densitățile stărilor sînt [4] :

$$\rho_c(E) \sim (E - E_c)^{1/2} \quad \text{și} \quad \rho_v(E) \sim (E_v - E)^{1/2}$$

și că între funcțiile de distribuție Fermi-Dirac există relația :

$$f_c - f_v = \frac{\varphi_n - \varphi_p}{kT} = \frac{qV}{kT}$$

Ecuația lui Esaki devine :

$$I = A'\int_{E_c}^{E_v} \frac{\varphi_n - \varphi_p}{kT} (E - E_c)^{1/2} \cdot (E_v - E)^{1/2}\, dE \qquad (2)$$

și dacă considerăm $E_c = 0$, obținem :

$$I = A'\int_0^{E_1+E_2-qV} \frac{qV}{kT} [E(E_1+E_2 - qV - E)]^{1/2}\, dE = A'' V (E_1 + E_2 - qV)^2 \qquad (3)$$

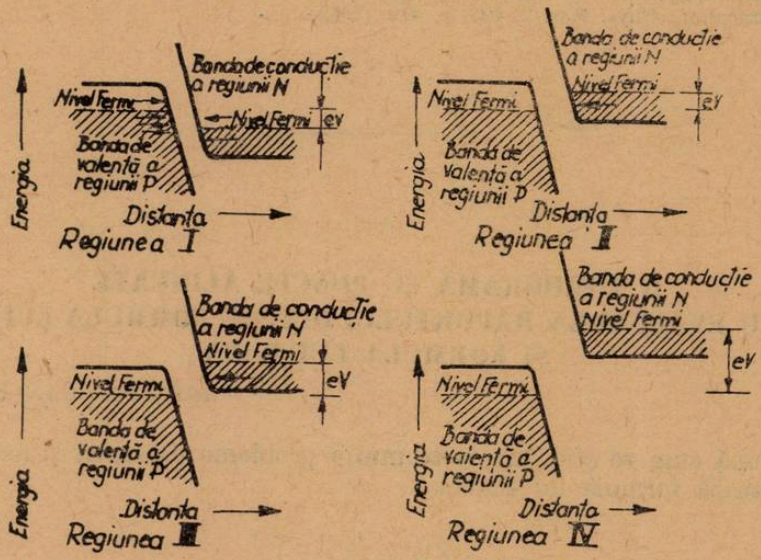
Ecuația (3) descrie partea carateristicii diodei tunel, care apare din cauza prezenței efectului tunel, fiind în foarte bună concordanță cu rezultatele experimentale.

Folosind diagramele energetice ale joncțiunii **p—n** (vezi fig. 2,3) vom încerca să explicăm mersul caracteristicii diodei tunel.

La echilibru termic curentul tunel este zero, deoarece prin regiunea de trecere circulă doi curenți egali și de sens contrar, avînd în vedere că probabilitățile de ocupare a nivelelor energetice din regiunile **p** și **n** sînt aceleași. Cînd se aplică o tensiune exterioară apare o deplasare a nivelelor Fermi care va duce la apariția unui curent prin diodă. Dacă urmărim caracteristica diodei din fig. 1 vedem că ea prezintă patru regiuni, care corespund la patru stări caracteristice ale diodei.

La polarizarea inversă, nivelul Fermi al regiunii **n** se deplasează în jos, față de nivelul Fermi al regiunii **p**, cu o energie $e.V$, unde V

este tensiunea aplicată (fig. 3, regiunea I). Electronii din regiunea **p**, deasupra nivelului Fermi din această regiune, vor traversa bariera prin efect tunel, ocupînd astfel nivelele energetice neocupate din regiunea **n**. În diodă va apărea un curent invers. (zona I-a a caracteristicii)



Fig, 3

La polarizarea directă, nivelul Fermi al regiunii **n** va fi deasupra nivelului Fermi din regiunea **p** (fig. 3 regiunea II). Electronii din regiunea **n** vor ocupa nivelele energetice neocupate din regiunea **p**. Astfel prin diodă apare un curent tunel direct, care prezintă un maxim. (zona II din fig. 1)

Odată cu îndepărtarea de nivelul Fermi, densitatea nivelelor energetice scade, micşorîndu-se şi probabilitatea de tranziţie tunel. Astfel dacă banda de conducţie a regiunii **n** este mai sus, în urma creşterii tensiunii (fig. 3 regiunea III), se înregistrează o descreştere a curentului tunel, care ne dă porţiunea de rezistenţă negativă a caracteristicii diodei. (Zona III din fig. 1)

Cînd nivelele energetice din **p** şi **n** nu se mai suprapun, curentul tunel este neglijabil (fig. 3 regiunea IV). Cu creşterea tensiunii în continuare, va apărea un curent obişnuit în diodă, care se datorează injectării purtătorilor de sarcină. (zona IV fig. 1)

Caracteristica diodei tunel se compune din suma curenţilor tunel şi de injectare. La apariţia curenţilor tunel tensiunea este prea mică pentru a produce un curent însemnat de injectare. La creşterea tensiunii, curentul tunel după ce şi-a atins maximul, scade, şi devine din ce în ce mai important curentul de injectare. Prin însumarea acestor doi curenţi se obţine caracteristica din fig. 1.

Forma caracteristicii diodelor tunel permite folosirea acestora în circuite de comutaţie. Frecvenţa de lucru este foarte mare (chiar şi mii de megaherţi).

BIBLIOGRAFIE

1. *G. Goga, C. Popescu, E. Vasiliu, A. Vătășescu, R. Vartic*: Tubui electronice și dispozitive semiconductoare Ed. tehnică, 1964
2. *M. Pătrulescu*: Diodele tunel și utilizarea lor. Ed. Academiei R.S.R. 1968.
3. *L. Esaki*: Phys. Rev. 2, 109, P. 603 (1958)
4. *I. Karlovschi*: Phys. Rev. 2, 127 p. 419 (1962).

O NOMOGRAMĂ CU PUNCTE ALINEATE PENTRU EVALUAREA RAPORTULUI DINTRE FORMULA LUI PLANK ȘI FORMULA LUI WIEN

IOAN TODORAN, Cluj

După cum se știe, în foarte multe probleme de fizică și astrofizică se utilizează formula lui Planck:

$$F_\lambda = \frac{2c_1}{\lambda^5}\left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1\right)^{-1} \tag{1}$$

care exprimă relația dintre energia radiată F_λ de unitatea de suprafață, în unitatea de timp și lungimea de undă λ. Parametrul T este temperatura sursei de energie radiată iar c_1 și c_2 sînt două mărimi constante.

Deoarece factorul:

$$A = \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1\right)^{-1} \tag{2}$$

din formula lui Planck, necesită un oarecare volum de calcule, în multe cazuri, se aproximează formula (1) prin formula lui Wien:

$$F_\lambda \approx \frac{2c_1}{\lambda^5}\, e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} \tag{3}$$

Utilizarea formulei (3) în locul formulei (1) este destul de limitată. Prof. Călin Popovici [3] a arătat că pentru $\lambda = 5000$ Å aproximarea formulei lui Planck prin formula lui Wien este satisfăcătoare numai pentru temperaturi mai mici de 10.000 °K. De aici rezultă că pentru $T > 10.000$ °K, sau dacă factorul λT este destul de mare, calculele trebuie efectuate cu luarea în considerare a formulei exacte a lui Planck.

În cele ce urmează, pentru rezolvarea problemei într-un timp cît mai scurt și cu un anumit grad de precizie, noi ne-am propus să construim o nomogramă cu puncte aliniate pentru evaluarea raportului dintre formula lui Planck și formula lui Wien, precum și pentru evaluarea factorului A din formula lui Planck, scris sub forma (2).

Din compararea formulelor (1) și (3) se vede că între formula lui Planck și aceea a lui Wien există următorul raport:

$$B = \left(1 - e^{\frac{-c_2}{\lambda T}}\right)^{-1} \tag{4}$$

În vederea construirii nomogramei propuse, vom scrie relația (4) sub forma:

$$\lambda T = X \tag{5}$$

unde am notat:

$$\left.\begin{aligned} X &= 10^8 \frac{c_2 M}{\log \frac{B}{B-1}} \\ M &= \log e = 0{,}4343\ldots \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

În ecuația (5) T este exprimat în grade absolute iar λ în Ângströmi. Factorul 10^8 din (6) a apărut din cauză că în (4) λ era exprimat în centimetri.

Construirea nomogramei ecuației (5) este foarte simplă, în acest caz ecuația Soreau [1], [2] putînd fi scrisă sub forma:

$$\begin{vmatrix} 1-\lambda & \lambda^2 \\ 1 & T & T^2 \\ 1 & 0 & X \end{vmatrix} = 0$$

sau

$$\begin{vmatrix} 1-H\lambda & L\lambda^2 \\ 1 & HT & LT^2 \\ 1 & 0 & LX \end{vmatrix} = 0 \tag{7}$$

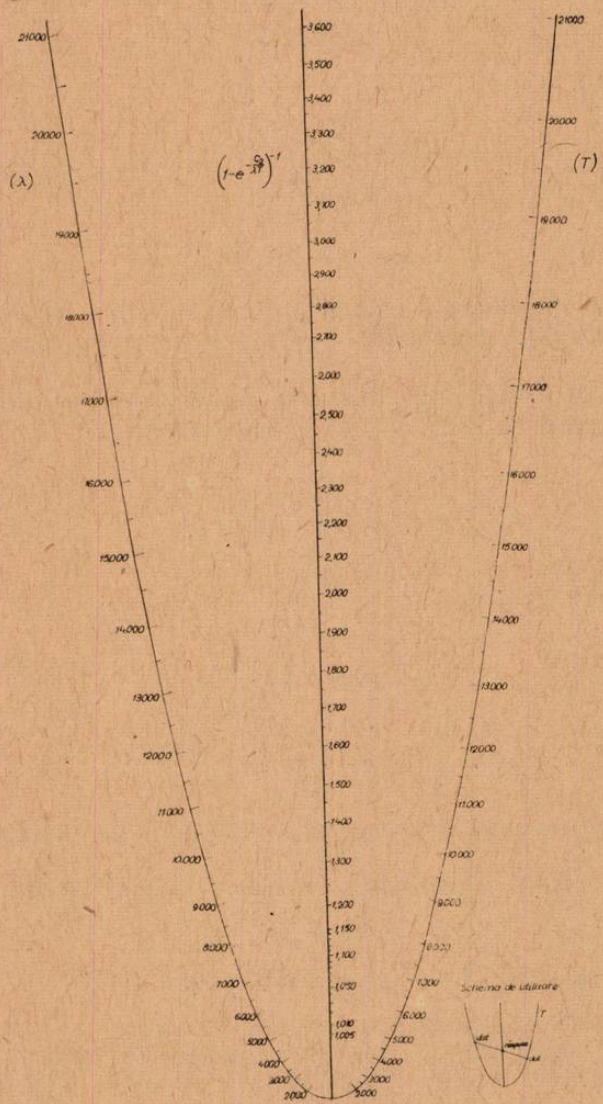
unde H și L sînt două mărimi constante care definesc dimensiunile nomogramei.

Din (7) rezultă următoarele ecuații pentru scările nomogramei

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= -H\lambda, \quad x_2 = H.T, \quad x_3 = 0, \\ y_1 &= L.\lambda^2, \quad y_2 = L.T^2, \quad y_3 = L.X. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

În modul acesta, scara a 3-a — scara răspuns — va fi de-a lungul ordonatelor din sistemul **xoy**. Scările lungimilor de undă λ și a temperaturilor T vor avea aceeași formă și sînt simetrice față de axa ordonatelor.

Dacă se admit valorile $H = 0{,}5.10^{-2}$ și $L = 10^{-6}$ se obțin imediat punctele scărilor corespunzătoare lui λ exprimat în Ângstromi și T în grade absolute. Pentru scara răspuns $x = 0$ iar ordonatele punctelor respective se calculează din relația $y_3 = L.X$, unde X este dat de expresia (6). Noi am calculat ordonatele pentru o serie de puncte de pe scara răspuns, rezultatele fiind date în tabela alăturată.



BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

Tabela punctelor de pe scara răspuns

B	y_3	B	y_3	B	y_3
1,000	0,000	1,900	192,44	3,500	427,36
1,005	27,11	2,000	207,45	3,600	441,90
1,010	31,16	2,100	222,38	3,700	456,34
1,020	36,57	2,200	237,24	3,800	470,93
1,030	40,67	2,300	252,04	3,900	485,39
1,040	44,14	2,400	266,78	4,000	499,88
1,050	47,23	2,500	281,48	4,100	514,29
1,100	59,97	2,600	296,18	4,200	528,79
1,150	70,59	2,700	310,84	4,300	543,33
1,200	80,25	2,800	325,43	4,400	557,74
1,300	98,07	2,900	340,07	4,500	572,20
1,400	114,78	3,000	354,65	4,600	586,61
1,500	130,89	3,100	368,20	4,700	601,00
1,600	146,59	3,200	383,81	4,800	615,45
1,700	162,06	3,300	398,30	4,900	629,98
1,800	177,32	3,400	412,81	5,000	644,41

În cazul aplicării formulei lui Planck, nomograma construită pentru raportul B din (4), se poate folosi și pentru evaluarea factorului A din (2). În acest scop, comparînd pe (2) cu (4) pentru aceeași ordonată de pe scara răspuns, rezultă:

$$A = B - 1 \tag{9}$$

adică, valorile lui A se obțin din valorile lui B prin micșorarea acestora din urmă cu o unitate.

Nomograma construită este desenată pe planșa alăturată, precizia rezultatului citit fiind funcție de dimensiunile date desenului respectiv. Dacă parametrii H și L sînt exprimați în milimetri și nomograma este astfel construită încît citirea pe scara răspuns să fie efectuată cu o precizie de ordinul a 0,5 mm, atunci pentru $\lambda = 20.000$ Å și $T = 20.000$ °K, precizia lui B și respectiv A va fi de $\mp 0{,}003$. Pentru λ mai mic, sau T mai mic, precizia devine mai mare.

Exemplu de utilizare a nomogramei.

Pentru $\lambda = 15.000$ Å și $T = 16.000$ °K rezultă pe nomogramă: $B = 2{,}220$ și $A = 1{,}220$, în timp ce pe cale numerică se obține $B = 2{,}218$ și $A = 1{,}218$.

BIBLIOGRAFIE

1. *Bal L.* și *Rado F.* Lecții de Nomografie Ed. tehnică, București, 1956.
2. *Pentcovschi M. V.* Nomografia, Ed. tehnică, București 1952.
3. *Popovici C.* Stelele, Date fizice. Structură internă. Originea și evoluția lor, pg. 76, București 1958.

CONSTRUIREA LINIILOR DE FORȚĂ ALE DIPOLULUI ELECTRIC CU O METODĂ GRAFICĂ

Dr. F. PUSKAS Universitatea Cluj.

Să considerăm un dipol electric așezat într-un sistem de coordonate rectangulare (Fig. 1). Într-un punct oarecare $P(x, y)$ intensitatea cîmpului electric creat de acest dipol va fi $\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$, unde $\vec{E}_1$ este componenta intensității cîmpului electric creat de sarcina $+q$, iar $\vec{E}_2$ componenta creată de sarcina $-q$.

Cum rezultă din fig. 1 :

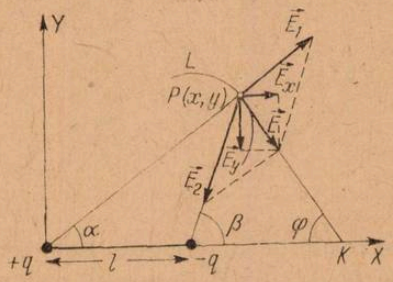


Fig. 1

$$E_1 = \frac{q}{x^2 + y^2}, \qquad E_2 = \frac{-q}{(x-l)^2 + y^2} \tag{1}$$

Vectorul intensității cîmpului electric $\vec{E}$ va fi tangent în P la linia de forță electrică L care trece prin acest punct. Astfel coeficientul unghiular al dreptei PK, (PK este tangenta liniei de forță L în punctul P), poate fi calculat din relația :

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{E_y}{E_x} \tag{2}$$

unde E_x și E_y sînt componentele lui E luate după axele de coordonate :

$$E_x = E_1 \cos \alpha + E_2 \cos \beta = \frac{q\,x}{(x^2 + y^2)^{\frac{3}{2}}} - \frac{q\,(x-l)}{[(x-l)^2 + y^2)]^{\frac{3}{2}}} \tag{3}$$

$$E_y = E_1 \sin \alpha + E_2 \sin \beta = \frac{q\,y}{(x^2 + y^2)^{\frac{3}{2}}} - \frac{q \cdot y}{[(x-l)^2 + y^2]^{\frac{3}{2}}} \tag{4}$$

Să fie $F(x,y) = C$, ecuația liniilor de forță creată de dipol, în acest caz coeficientul unghiular al tangentei liniilor de forță, într-un punct oarecare, va fi :

$$y' = -\frac{\partial F}{\partial x} : \frac{\partial F}{\partial y} \tag{5}$$

Din relaţiile (1), (3), (4) şi (5) rezultă:

$$y' = \frac{\dfrac{y}{(x^2+y^2)^{\frac{3}{2}}} - \dfrac{y}{[(x-l)^2+y^2]^{\frac{3}{2}}}}{\dfrac{x}{(x^2+y^2)^{\frac{3}{2}}} - \dfrac{x-l}{[(x-l)^2+y^2]^{\frac{3}{2}}}} \tag{6}$$

Această expresie este ecuaţia diferenţială a liniilor de forţă create de dipol. Se poate verifica uşor că următoarea funcţie satisface ecuaţia diferenţială a liniilor de forţă:

$$F(x,y) = \frac{x}{(x^2+y^2)^{\frac{3}{2}}} - \frac{x-l}{[(x-l)^2+y^2]^{\frac{3}{2}}} \tag{7}$$

Astfel $F(x,y) = C$ va fi ecuaţia generală a liniilor de forţă: constanta C luînd diferite valori, se obţin pe rînd toate liniile de forţe ale dipolului.

Din figura 1 rezultă:

$$\cos\alpha = \frac{x}{(x^2+y^2)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{şi} \quad \cos\beta = \frac{x-l}{[(x-l)^2+y^2]^{\frac{1}{2}}} \tag{8}$$

înlocuind aceste relaţii în ecuaţia liniilor de forţă, obţinem:

$$\cos\alpha - \cos\beta = C \tag{9}$$

Putem constata astfel că liniile de forţă ale dipolului electric au următoarea proprietate: luînd un punct oarecare de pe o linie de forţă şi unind acest punct cu sarcinile dipolului, cele două drepte formează cu axa dipolului unghiurile α şi β; diferenţa dintre cosinusurile acestor unghiuri este constantă pentru orice punct de pe linia de forţă. Pe baza acestei proprietăţi putem elabora o construcţie grafică a liniilor de forţă.

Construcţia grafică a liniilor de forţă

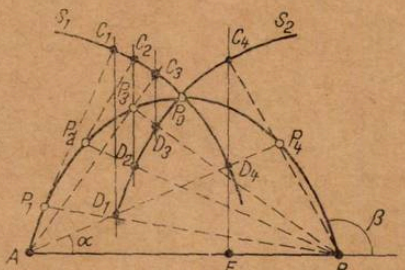


Fig. 2

Din punctul A şi B tragem cu aceeaşi rază R arcurile de cerc S_1 şi S_2 (Fig. 2). Dreptele perpendiculare pe axa dipolului vor intersecta arcurile de cerc S_1 şi S_2 în punctele C_1, C_2, C_3, C_4 respectiv D_1, D_2, D_3, D_4. Intersecţia dreptelor AC_1—BD_1, AC_2—BD_2, AC_3—BD_3, AC_4—BD_4 ne dau

punctele P_1, P_2, P_3, P_4, care se aşează pe aceeaşi linie de forţă. Continuînd acest procedeu se poate construi linia de forţă a dipolului.

Curba construită prin metoda descrisă mai sus verifică relaţia (9). Pentru unghiurile α şi β, din figura 2, putem scrie următoarele relaţii:

$$\cos \alpha = \frac{AE}{AD_4} = \frac{AE}{R} \tag{10}$$

$$\cos (\pi - \beta) = \frac{EB}{BC_4} = \frac{EB}{R} = -\cos \beta \tag{11}$$

Din ecuaţia (10) şi (11) urmează:

$$\cos \alpha - \cos \beta = \frac{AE + EB}{R} = \frac{AB}{R} = \frac{l}{R} \tag{12}$$

unde l este lungimea dipolului. Toate punctele de pe aceeaşi curbă verifică relaţia (12), care este identică cu relaţia (9), de unde rezultă că prin această construcţie s-a obţinut linia de forţă a dipolului.

Deoarece spectrul liniilor de forţă ale dipolului electric este identic cu cel al dipolului magnetic, aceasta metodă este valabilă şi pentru construirea liniilor de forţe magnetice ale dipolului magnetic.

I. P. Informaţia c. 5861

Index 43 459

Lei 3

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VII

12

DECEMBRIE 1970

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI—46 TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

Gh. Călugăru și *E. Croială*, Iași

1. Cîmpul coercitiv al straturilor subțiri feromagnetice 441

Octav Gheorghiu, București

2. Determinarea densității electronice a plasmei prin acord electronic. 450

Magdalena Dinculescu, București

3. Metode electrolitice folosite în sinteza organică 455

Dranca Petru Marius, București

4. Sondaje ionosferice orizontale efectuate la centrul radioelectric „G. Marconi" Roma 465

Eugen Novicicov, București

5. Elemente de tehnologie a programării (VI) 467

Arcadie Szanto, Cluj

6. Aspecte de metodică a predării fizicii la ultimile clase de liceu. 472

7. Sumarul anului VII—1970. 480

REVISTA DE FIZICĂ ȘI CHIMIE SERIA A

urează colaboratorilor și cititorilor ei succes
în activitatea științifică și
LA MULȚI ANI !

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ.; **Teodor Bohățiel**, asist. univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător, **Ion C. Moisil**, conf. univ., **Alice Negoescu**, prof., **Ion C. Petrea**, conf. univ. **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor șef.

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Volumul VII, nr. 12 decembrie 1970

BIBLIOTECA „ASTRA" SIBIU

CÎMPUL COERCITIV AL STRATURILOR SUBŢIRI FEROMAGNETICE

GH. CĂLUGĂRU şi E. CROIALĂ, Centrul de cercetări fizice — Iaşi

O bară de substanţă feromagnetică introdusă într-un cîmp mgnetic intens se magnetizează. Dacă se reduce progresiv cîmpul magnetizant, se constată că materialul rămîne cu o oarecare magnetizare chiar pentru $H = 0$. Aceasta este magnetizarea remanentă J_r. Pentru a o face să dispară, trebuie aplicat un cîmp magnetic H_c de sens contrar celui iniţial;

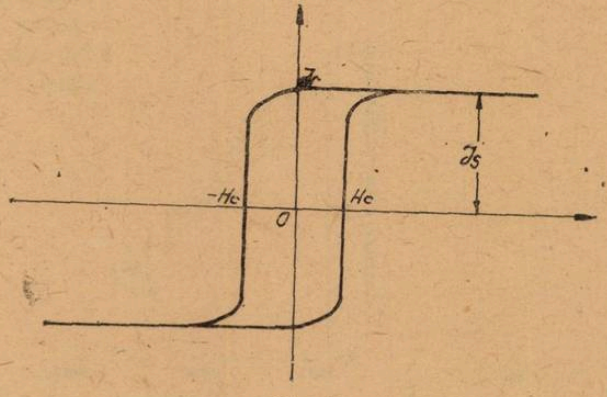


Fig. 1

H_c este cîmpul coercitiv al acelei substanţe. Dacă se variază cîmpul magnetic între două linii simetrice $+H_c$ şi $-H_c$ se obţine o curbă închisă simetrică, numită ciclul de histerezis. (fig. 1)

Materialele feromagnetice sînt de două feluri : dure şi moi. Materialele dure sînt acelea care au ciclul de histerezis cu suprafaţă mare (cîmpul coercitiv şi remanenţa au valori mari). Un exemplu de material dur este oţelul călit, care are un cîmp coercitiv de 50 Oe. Opuse acestor materiale sînt materialele moi a căror ciclu de histerezis este mult mai îngust, adică a căror cîmp coercitiv este cuprins între 0,03 Oe şi 2,5 Oe. Cel mai tipic material moale este fierul ($H_c = 0{,}05$ Oe). Pentru permalloy cu 78% nichel, cîmpul coercitiv are valoarea de 0,03 Oe.

În general, cîmpul coercitiv al păturilor subţiri de substanţe feromagnetice depinde de grosimea păturilor şi are valori de sute şi chiar de mii de ori mai mari decît ale materialului masiv. Studiul teoretic al dependenţei cîmpului coercitiv de grosimea păturii a fost făcut pentru păturile cu anizotropie uniaxială.

Păturile subţiri de permalloy depuse sub vid, în prezenţa unui cîmp magnetic prezintă o anizotropie uniaxială.

În direcţia de uşoară magnetizare, ciclul de histerezis este rectangular deoarece pereţii domeniilor de magnetizare care sînt aproximativ paraleli cu direcţia de uşoară magnetizare, se deplasează în pătura fero-

magnetică sub influența unui cîmp magnetic egal cu cîmpul magnetic coercitiv. Cîmpul coercitiv de propagare a pereților, măsurat în pături subțiri de permalloy, variază în limite destul de largi (de la 0,2 Oe la 12 Oe) și se pune întrebarea : care este motivul? Prima explicație satisfăcătoare este dată de Néel [1] care presupune : cîmpul coercitiv este cauzat de fluctuațiile de grosime a stratului. După Néel grosimea păturii variază după expresia :

$$D = D_0 + h \sin \frac{x}{h} \tag{1}$$

unde pentru simplificare amplitudinea unei fluctuații de perioadă T ($\lambda = 2\pi h$) este luată h. (fig. 2)

Inițial, peretele de 180° se găsește într-un minim de energie. Sub acțiunea unui cîmp H crescînd paralel cu peretele, acesta din urmă se de-

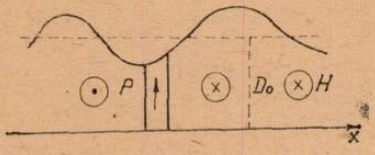


Fig. 2

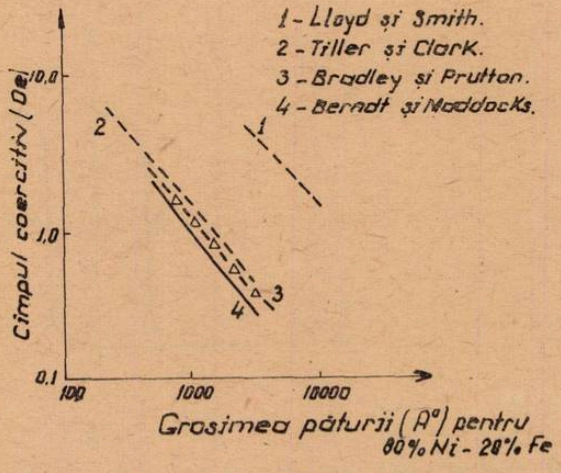


Fig. 3

plasează mai întîi reversibil și apoi suferă o mare deplasare ireversibilă în momentul în care cîmpul atinge valoarea critică :

$$H_c = 0{,}71 \frac{\gamma_0^4}{K^2 J_s} \frac{1}{D_0^{4/3}} \tag{2}$$

unde : γ_0 = energia superficială a unui perete de 180° (erg/cm²); J_s = magnetizarea domeniului; K = constanta de anizotropie (erg/cm³); D_0 = grosimea păturii

Încurajați de această lucrare, numeroși experimentatori [2—5] au măsurat cîmpul coercitiv în funcție de grosimea stratului, fără a găsi totodată un acord bun cu teoria lui Néel. Unele rezultate pentru permalloy sînt arătate în figura 3 unde e reprezentat în coordonate logaritmice cîmpul coercitiv în direcția de ușoară magnetizare, funcție de grosimea stratului.

Panta tuturor dreptelor are valoarea sub (— 1,33) aceea prezisă de Néel. De fapt panta variază între — 0,9 și — 1,25. Neconcordanța între teoria lui Néel și rezultatele experimentale au fost explicate de S. Middelhoek [7].

Energia pereților. Cîmpul coercitiv de deplasare a pereților se datorește faptului că energia peretului este o funcție de loc. Pentru a face teoria cîmpului coercitiv trebuie calculată energia peretelui. Teoria lui Néel conduce la o energie magnetostatică mare pentru păturile subțiri; această energie, pentru grosimi inferioare lui 350 Å, forțează magnetizarea să se rotească în perete, nu în jurul unei axe paralele cu planul păturii subțiri, (peretele Bloch) ci în jurul unei axe perpendiculare la acest plan (perete Néel). Trecerea de la pereții Néel la pereții Bloch se face prin intermediul pereților „sîrmă ghimpată".

a) Energia pereților Bloch. Energia superficială totală γ_B compusă din energia de schimb (energia Weiss-Heisenberg, care este invers proporțională cu grosimea peretelui a), din energia de anizotropie (energia magneto-cristalină care este proporțională cu a) și din energia magnetostatică, se exprimă după Néel [8] astfel:

$$\gamma_B = A\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 a + \frac{1}{2} a K + \frac{\pi a^2}{a + D} J_s^2 \tag{3}$$

în care A este constanta de schimb, K este constanta de anizotropie uniaxială și J_s este magnetizarea de saturație. Minimul energiei în raport cu a, satisface condiția:

$$\frac{\partial \gamma_B}{\partial a} = -\frac{A\pi^2}{a^2} + \frac{1}{2} K + \pi \frac{a^2 + 2aD}{(a + D)^2} J_s^2 = 0 \tag{4}$$

Din această ecuație se poate determina a în funcție de D, J_s, A și K și apoi înlocuind-o în ecuația (3) se găsește energia totală a peretelui Bloch. Ecuațiile de mai sus, neputînd fi aduse la forme analitice simple, Middel-

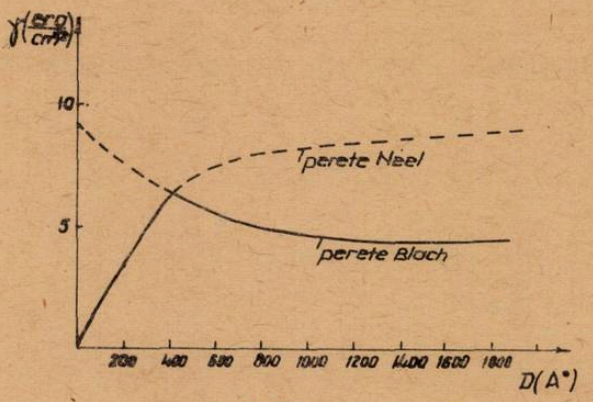


Fig. 4

hoek a determinat numeric energia și grosimea peretelui (citat după [7]).

Energia în funcție de grosime pentru $K = 1\,000$ erg/cm^3 este reprezentată în fig. 4.

Calculele numerice arată că energia de anizotropie este neglijabilă și a este mult mai mic ca D pentru grosimi obișnuite. În acest caz se obține:

$$\gamma_B = \frac{\pi^2 A}{a} + \frac{\pi a^2}{D} J_s \tag{5}$$

γ_B este minimă cînd :

$$a = \sqrt[3]{\frac{\pi AD}{2J_s^2}} \tag{6}$$

şi energia superficială a peretelui devine :

$$\gamma_B = 12{,}7 \sqrt[3]{A^2 J_s^2} \frac{1}{D^{1/3}} \tag{7}$$

b) *Energia peretelui Néel*

Energia superficială totală a peretelui Néel este egală cu :

$$\gamma_N = A \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 a + \frac{1}{2} a K + \frac{\pi AD}{a + D} J_s^2 \tag{8}$$

şi minimul energiei se obţine pentru :

$$\frac{\partial \gamma_N}{\partial a} = -\frac{A\pi^2}{a^2} + \frac{1}{2} K + \frac{\pi D^2 J_s^2}{(a+D)^2} = 0 \tag{9}$$

γ_N în funcţie de D este arătată în fig. 4. Calculele arată că pentru $D < 300$ Å energia totală se reduce numai la energia magnetostatică :

$$\gamma_N \approx \frac{\pi a D}{a + D} J_s^2 = \frac{\pi D}{1 + \frac{D}{a}} J_s^2 \tag{10}$$

şi pentru $D \ll a$ se obţine :

$$\gamma_N \approx \pi D J_s^2 \tag{11}$$

Calcularea cîmpului coercitiv de propagare a pereţilor. Pentru calculul

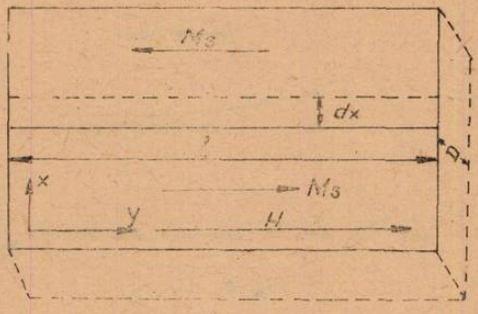


Fig. 5

cîmpului coercitiv, se presupune că peretele este paralel cu direcţia de uşoară magnetizare, aşa cum arată fig. 5.

Energia peretelui este numai funcţie de x. La o mică deplasare dx a peretelui paralel cu el însuşi, variaţia energiei peretelui trebuie să fie egală cu lucrul mecanic.

$$2HJ_s lD\mathrm{d}x = \mathrm{d}(\gamma Dl) \tag{12}$$

unde H este cîmpul aplicat, J_s magnetizarea de saturație l lungimea peretelui, D grosimea păturii, dx deplasarea peretelui, γ energia superficială a peretelui. Cîmpul coercitiv va fi atunci :

$$H_c = \frac{1}{2J_s lD}\left[\frac{\partial(\gamma Dl)}{\partial x}\right]_{max} \tag{13}$$

Presupunînd l constant se obține :

$$H_c = \frac{1}{2J_s D}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial x}D + \frac{\partial D}{\partial x}\gamma\right)_{max} \tag{14}$$

sau

$$H_c = \frac{1}{2J_s}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial x} + \frac{\partial D}{\partial x}\frac{\gamma}{D}\right)_{max} \tag{15}$$

sau

$$H_c = \frac{1}{2J_s}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial D} + \frac{\gamma}{D}\right)\left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_{max} \tag{16}$$

Cîmpul coercitiv al pereților Bloch. Energia peretelui Bloch (după relația 7) dă pentru cîmpul coercitiv :

$$H_c(D) = 4{,}2\sqrt[3]{\frac{A^2}{J_s}}\frac{1}{D^{4/3}}\left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_{max} \tag{17}$$

Am văzut, că Néel a propus ca grosimea păturii să varieze după expresia (1). Atunci :

$$\frac{\partial D}{\partial x} = \cos\left(\frac{x}{h}\right) \text{ și } \left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_{max} = 1$$

În acest caz relația (17) ar deveni :

$$H_c(D) = 4{,}2\sqrt[3]{\frac{A^2}{J_s}}\frac{1}{D^{4/3}} \tag{18}$$

Exponentul 4/3 rezultă, deci, în cazul ipotezei că $\left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_{max}$ este independent de grosimea D.

Cîmpul coercitiv al pereților Néel. Dacă se înlocuiește (11) în (16) se obține :

$$H_c(D) = \pi J_s\left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_{max} \tag{19}$$

Dacă se pune din nou ipoteza $\left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_{max} = 1$, cum a propus Néel, se găsește că, cîmpul coercitiv al unui perete Néel este independent de grosimea păturii. În concluzie, Middelhoek arată că exponentul 4/3 al legii lui Néel este valabil în condițiile :

a) pătura are o grosime superioară lui 350 Å necesară formării pereților Bloch ;

b) fluctuația grosimii $\left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_{max}$ este independentă de grosimea D însăși.

A doua condiție fiind foarte arbitrară, explică dezacordul între experiență și teorie.

Cîmpul coercitiv al pereților „sîrmă ghimpată". S. Middelhoek [9] a arătat că energia peretelui „sîrmă ghimpată" este aproximativ 0,6 din energia peretelui Néel și anume:

$$\gamma_{ct} = 0{,}6\left(\frac{A\pi^2}{a} + \frac{aK}{2} + \frac{\pi a D J_s^2}{a + D}\right) \tag{20}$$

Minimul energiei în raport cu a dă o expresie care poate fi calculată numai numeric. Totuși, o expresie pentru grosimea peretelui care dă valori destul de apropiate de valorile numerice este:

$$a = \frac{(A\pi)^{1/2} D}{MD - (A\pi)^{1/2}} \tag{21}$$

Folosind această expresie și presupunînd că energia de anizotropie este neglijabilă, cîmpul coercitiv al peretelui „sîrmă ghimpată" este

$$H_{ct} = 0{,}6\ \pi^{3/2} A^{1/2} D^{-1}\left(\frac{dD}{dx}\right)_{max} \tag{22}$$

Prin egalarea expresiilor obținute pentru cîmpul coercitiv al pereților Néel, „sîrmă ghimpată" și Bloch se obține grosimea critică $D_{crit.}$ a păturii la care are loc trecerea de la un tip de perete la alt tip de perete.

$$D_{crit} = C\frac{A^{1/2}}{J_s} \tag{23}$$

unde C este constanta dependentă de tipul de pereți între care se face tranziția. Valoarea cîmpului coercitiv la trecerea de la un tip de perete la alt tip se obține prin înlocuirea expresiei (23) în (18) sau (22). Astfel se obține:

$$(H_c)_{crit.} = S J_s \tag{24}$$

Relația (24) a fost verificată experimental pentru peliculele de Ni—Co—P depuse chimic cu anizotropie uniaxială, de către H.D. Richards [10].

În fig. 6 se observă că, cu cît conținutul de nichel este mai mare, deci cu cît magnetizarea de saturație este mai mică, cu atît maximul inițial și punctul de inflexiune apar la o grosime a păturii mai mare și valoarea cîmpului coercitiv este mai scăzută.

Influența tensiunilor interne asupra cîmpului coercitiv al păturilor subțiri.

Se consideră un perete Bloch între două domenii antiparalele, supus la un gradient de tensiune $\frac{d\sigma}{dx}$ (fig. 7).

Cînd peretele de arie A se mișcă cu distanța dx sub influența unui cîmp magnetic ce acționează paralel cu magnetizarea domeniilor, se produce o schimbare în energia peretelui egală cu lucrul mecanic executat

$$d(A\gamma) = 2 H J_s A\, dx$$

de unde:

$$H = \frac{1}{2J_s}\left(\frac{d\gamma}{dx}\right) \tag{25}$$

Deoarece schimbarea energiei peretelui este atribuită exclusiv tensiunilor, se folosește energia peretelui în funcție de σ și a.

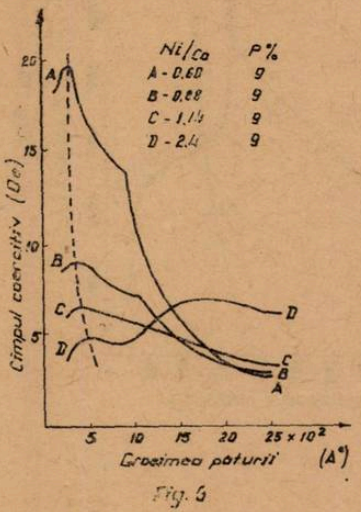


Fig. 6

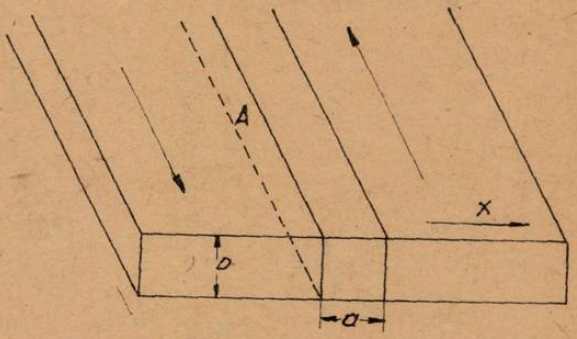


Fig. 7

$$\gamma = 3\,\lambda_s \sigma a. \tag{26}$$

Deoarece cîmpul coercitiv H_c este cîmpul necesitat de mișcarea peretelui, cînd gradientul are valoarea maximă, se scrie:

$$H_c = \frac{3\lambda_s a}{2\,J_s}\left(\frac{d\sigma}{dx}\right)_{max} \tag{27}$$

Dacă apare o schimbare în tensiunile locale $\Delta\sigma$, la o distanță $x \approx a$ se obține:

$$H_c \approx \lambda_s \frac{\Delta\sigma}{J_s} \tag{28}$$

și cînd schimbarea în tensiunile locale este egală cu amplitudinea tensiunilor interne σ_i, expresia (28) devine:

$$H_c \approx \lambda_s \frac{\sigma_i}{J_s} \tag{29}$$

Verificarea experimentală a relației (29) propusă de Kersten [11] la păturile de nichel și cobalt depuse electrolitic a fost făcută de Fisher [12]. Cîmpul coercitiv funcție de tensiunile interne este reprezentat în fig. 8. Variația tensiunilor interne ale păturii s-a făcut prin variația concentrației de sare a metalului în soluția de depunere. Curba A reprezintă cîmpul coercitiv funcție de tensiunile interne (această curbă este obținută experimental). Curba B reprezintă cîmpul coercitiv după relația $H_c = \frac{\sigma\lambda}{J_s}$.

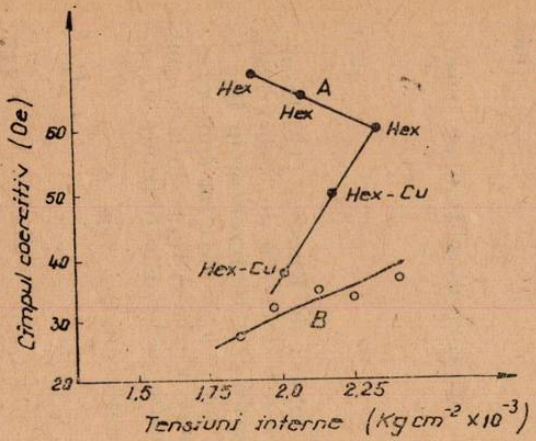


Fig. 8

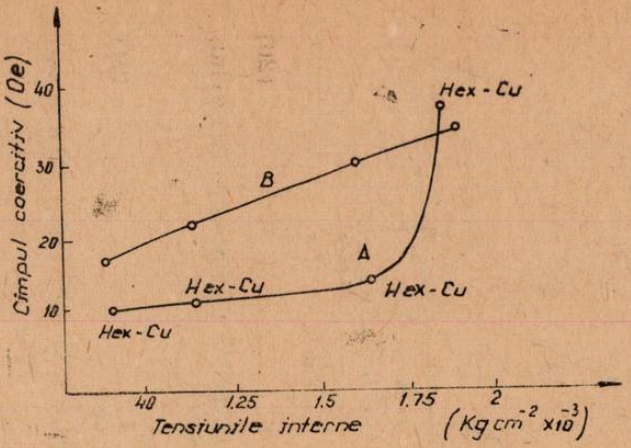


Fig. 9

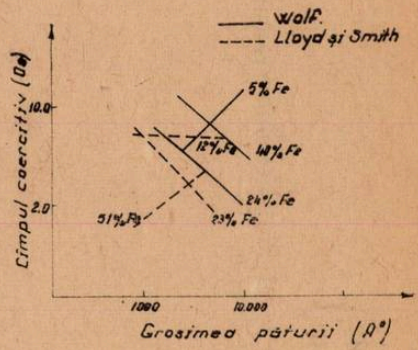


Fig. 10

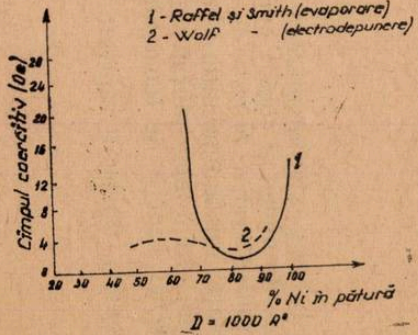


Fig. 11

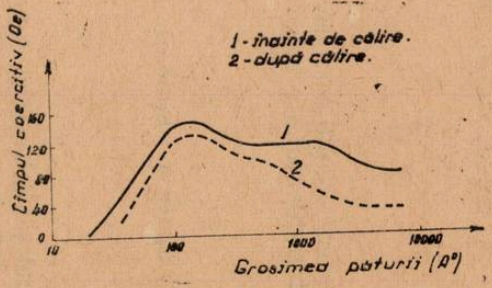


Fig. 12

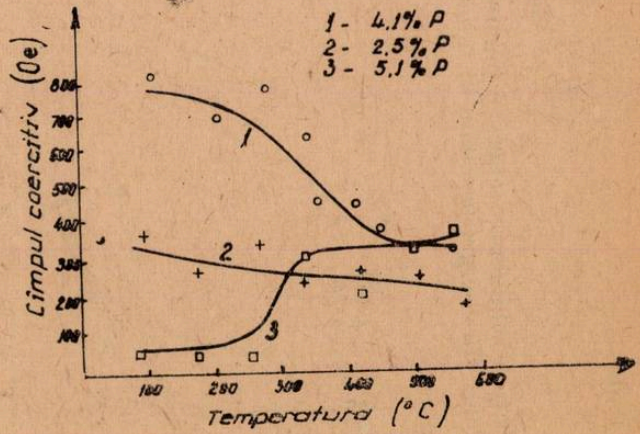


Fig. 13

Tensiunile interne şi implicit cîmpul coercitiv pot fi modificate şi prin adăugarea în soluţia de depunere a unei mici cantităţi de zaharină. Cîmpul coercitiv calculat şi cel experimental, funcţie de tensiunile interne produse prin adăugarea zaharinei în soluţie, este reprezentat în fig. 9. Curba A reprezintă cîmpul coercitiv funcţie de tensiunile interne; curba B reprezintă cîmpul coercitiv calculat după formula $H_c = \frac{\sigma\lambda}{J_s}$. Analiza probelor prin difracţie cu raze X indică o structură amestecată hexagonal-cubică şi că zaharina modifică orientarea cristaliţilor.

Dependenţa cîmpului coercitiv H_c funcţie de compoziţia păturii. Dependenţa cîmpului coercitiv de grosimea păturilor de NiFe depuse electrolitic, pentru diferite compoziţii este arătată în figura (10).

La grosime constantă, cîmpul coercitiv este numai o funcţie de compoziţia păturii, aşa cum este arătat în fig. 11.

Influenţa tratamentului termic asupra cîmpului coercitiv.

Efectul călirii păturilor de nichel timp de 1,5 ore la temperatura de 200°C (după [13]), se poate vedea în fig. 12, unde se observă o scădere a cîmpului coercitiv după călire.
Această micşorare a cîmpului coercitiv se datoreşte probabil uniformizării păturii şi micşorării dimensiunilor granulelor.

În fig. 13 sînt arătate unele rezultate obţinute de D.E. Speliotis şi colaboratorii [14], pentru păturile de Co—P tratate pînă la 600°C. Păturile cu cîmp coercitiv mic suferă o creştere a coercitivului la aproximativ 250°C, în timp ce păturile cu coercitiv mare suferă o descreştere a coercitivului la aproximativ 400°C, şi coercitivul păturilor cu cîmp coercitiv intermediar rămîne în esenţă neschimbat. Călirea cauzează modificarea mărimii particulelor şi aceasta duce la modificarea cîmpului coercitiv.

BIBLIOGRAFIE

1. *Néel L.*, J. Physique Rad., 1956, 17, 250
2. *Tiller C.O.* şi *Clark G.W.*, Phys. Rev., 1958, 110, 583.
3. *Lloyd J.C.* şi *Smith R.S.*, J. Appl. Physics, 1959, *30*, 274S.
4. *Behrndt K.H.* şi *Maddocks F.S.*, J. Appl. Physics, 1959, *30*, 276 S.
5. *Methfessel S.*, *Middelhoek S* şi *Thomas H.*, I.B.M. J. Research Develop., 1960, *4*, 96.
6. *Bradly E.M.* şi *Prutton M.*, J. Elect. Cont., 1959, *6*, 81.
7. *Middelhoek S.*, J. Physique, 1963, *24*, 173
8. *Néel L.*, C.R. Acad. Sc., 1955, *241*, 533.
9. *Middelhoek S.*, J. Appl. Phys., 1963, *34*, 1054—9.
10. *Richards H. D.*, Brit. J. Appl. Phys., 1966, *17*, 879.
11. *Bozorth R. M.*, „Ferromagnetism", D. Van Nostrand Co, New York.
12. *Fisher R. D.*, Journal Electrochem. Soc., 1962, *109*, 479.
13. *Ruske*, Ann. Physik, 1958, *2*, 274.
14. *Speliotis D. E.* şi *Morrison J. R.*, J. Appl. Physics, 1966, *37*, 1 158.

DETERMINAREA DENSITĂȚII ELECTRONICE A PLASMEI PRIN ACORD ELECTRONIC

OCTAV C. GHEORGHIU, București

1. *Introducere.* Diagnoza plasmei reprezintă un domeniu de cercetare în plină dezvoltare, lucru arătat de numeroasele lucrări ce apar în fiecare an. Obiectul diagnozei constă în determinarea densității electronice a plasmei N (m^{-3}), a frecvenței de ciocniri $\nu_m(H_z)$ și a temperaturii electronilor T_e(°K). Deși denumirea de diagnoză a plasmei este relativ recentă, primele lucrări în acest domeniu apar simultan cu începuturile studiului gazelor ionizate.

Printre metodele de diagnoză voi aminti : Sonde *Langmuir* simple și duble, sonde de radio frecvență, metode optice bazate pe observarea liniilor spectrale, propagarea undelor acustice etc. [1].

Un loc aparte îl ocupă metodele de studiul plasmei prin cîmpuri electrice și magnetice de înaltă frecvență. Aceste metode prezintă reale avantaje atît prin faptul că perturbă foarte puțin plasma cît și datorită informațiilor ce se pot obține. Aceste metode au apărut imediat după realizarea primelor comunicații la mari distanțe prin unde radio [2]. La noi în țară studiul plasmei prin cîmpuri de înaltă frecvență reprezintă un domeniu cu veche tradiție prin școala creată de Acad. Prof.Th. V.IONESCU. În principiu, studiul plasmei prin cîmpuri de înaltă frecvență se poate face prin două categorii de metode : metode de transmisie și metode de perturbare a rezonatorilor. Prin metodele de transmisie se obține constanta de propagare (deci lungimea de undă în plasmă) și constanta de atenuare [3]. Metodele care se bazează pe perturbarea rezonatorilor dau direct componentele susceptibilității (deci constanta dielectrică și conductivitatea) [3], [4]. Aceste două categorii de metode permit să se determine N și ν_m [5], [6].

Temperatura electronilor T_e se poate obține folosind tot o metodă de înaltă frecvență. Această metodă se bazează pe măsurarea radiației de radiounde a plasmei [7].

Metoda care va fi prezentată în cele ce urmează face parte dintre metodele de perturbare a rezonatorilor. Prezența unui gaz ionizat în interiorul bobinei sau între armăturile condensatorului unui rezonator modifică frecvența proprie a rezonatorului [4]. Experimental se determină frecvența proprie perturbată prin prezența gazului ionizat [8] sau se reacordă rezonatorul pe frecvența proprie inițială (în general prin variația capacității)]3].

În metoda propusă, se stabilește înainte de începerea determinărilor frecvența proprie perturbată (deci și N) prin alegerea convenabilă a frecvenței generatorului de înaltă frecvență cu care se excită rezonatorul. Acordarea rezonatorului pe noua frecvență se realizează modificînd parametrii plasmei [9].

Metoda are avantajul că permite să se determine cu ușurință condițiile de descărcare în care se realizează o densitate electronică prestabilită. După cum se va arăta, din datele experimentale se poate deduce și frecvența de ciocniri.

2. *Principiul metodei.* Un generator de înaltă frecvență SG (fig. 1) este cuplat slab prin intermediul unui mic condensator C_1 cu un rezonator (L_0, $C_0 + C_p$, G_0). Tensiunea U la bornele SS' ale rezonatorului este măsurată cu un detector sensibil D cuplat slab cu rezonatorul prin intermediul condensatorului C_2. Elementul de acord este condensatorul C_p, între ale

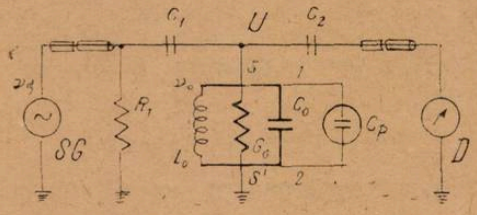


Fig. 1

cărui armături se află gazul ionizat. Componentele susceptibilității gazului ionizat sînt :

$$\chi' = -\frac{Ne^2}{4\pi^2\varepsilon_0 m\nu_g^2(1+\bar{\nu}m^2)}; \qquad \chi'' = -\bar{\nu}_m\chi' \tag{1}$$

unde e și m reprezintă sarcina și masa electronului, ε_0 este permitivitatea vidului, ν_g este frecvența semnalului aplicat iar prin $\bar{\nu}_m$ s-a notat frecvența de ciocniri normată :

$$\bar{\nu}_m = \nu_m/2\pi\nu_g \tag{2}$$

Deoarece $\chi' < 0$, valoarea capacității condensatorului C_p se micșorează în prezența gazului ionizat :

$$C_{pd} = (1+\chi')\,C_p < C_p \tag{3}$$

și ca urmare frecvența proprie a rezonatorului se mărește.

Alegînd o frecvență de excitație ν_g mai mare decît frecvența proprie a rezonatorului neperturbat ν_0, rezonatorul poate fi acordat pe frecvența $\nu_g = \nu_0 + \Delta\nu$ prin variația condițiilor de descărcare. La acord, impedanța rezonatorului la terminalele SS' prezintă o valoare maximă.

Din condiția de acord (anularea derivatei în raport cu χ' a impedanței) se obține susceptibilitatea la acord, și pe baza relației (1) rezultă densitatea electronică necesară acordului

$$N = N_0\,\overline{N} \tag{4}$$

În absența ciocnirilor, pentru acord este necesară densitatea electronică :

$$N_0 = 4\pi^2\frac{\varepsilon_0 m}{e^2}\frac{1-\bar{\nu}_0^2}{\eta}\nu_g^2 \simeq 8\pi^2\frac{\varepsilon_0 m}{e^2}\frac{\Delta\nu}{\eta}\nu_0 \tag{5}$$

Datorită ciocnirilor, intervine, factorul de corecție :

$$\overline{N} = 1 - \frac{\bar{\nu}_0\bar{\nu}_m}{Q_0(1-\bar{\nu}_0^2)} \simeq 1 - \frac{\bar{\nu}_0\bar{\nu}_m}{2Q_0\Delta\bar{\nu}} \tag{6}$$

Frecvența proprie normată are expresia :

$$\bar{\nu}_0 = \nu_0 / \nu_g \tag{7}$$

iar factorul de umplere se poate scrie *

$$\eta = C_p / (C_0 + C_p) \tag{8}$$

Experimental se obține direct tensiunea U la bornele rezonatorului. Fie U_0 tensiunea la rezonanță în absența descărcării și U_{0d} aceeași tensiune cînd rezonanța are loc în prezența descărcării. Pe baza tensiunii la rezonanță normată :

$$\bar{U}_{0d} = U_{0d} / U_0 \tag{9}$$

dacă $2\, Q_0^2 \bar{U}_{0d}^2 \gg 1$ se poate scrie pentru factorul de corecție :

$$\bar{N} \simeq 1 - \frac{1}{4 Q_0^2 \Delta\bar{\nu}^2} \cdot \frac{1 - \bar{U}_{0d}}{\bar{U}_{0d}} \tag{10}$$

în frecvența de ciocniri are expresia

$$\nu_m = \frac{\pi}{Q_0 \Delta\bar{\nu}} \cdot \frac{1 - \bar{U}_{0d}}{\bar{U}_{0d}} \nu_g \tag{11}$$

unde

$$\Delta\bar{\nu} = \Delta\nu / \nu_g \tag{12}$$

Dezvoltările de mai sus arată că metoda propusă permite să se determine atît densitatea electronică cît și frecvența de ciocniri. În condiții experimentale alese convenabil, factorul de corecție $\bar{N}$ poate fi apropiat de unitate. De cea mai mare importanță este alegerea unui rezonator cu factor de calitate Q_0 ridicat.

În acest caz se poate îndeplini cu ușurință condiția $2\, Q_0^2 \bar{U}_{0d}^2 \gg 1$ și astfel $\bar{N}$ și ν_m se pot calcula cu ajutorul relațiilor simple (10) și (11). Din acest motiv, în instalația realizată am folosit o cavitate rezonantă.

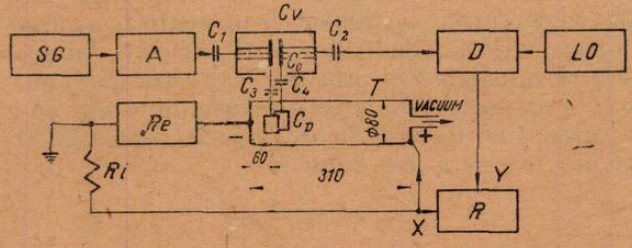


Fig. 2

3. *Dispozitiv experimental și rezultate.* Schema instalației este arătată în fig. 2

Partea esențială o constituie o cavitate coaxială C_v acordabilă între 40 și 240 MHz [8]. Acest rezonator este excitat cu ajutorul unui generator

*) Factorul de umplere se definește în general prin raportul dintre energia înmagazinată în volumul ocupat de corpul perturbator, către energia totală înmagazinată în cîmpul rezonatorului.

de înaltă frecvență SG prin intermediul unui atenuator reglabil A. Atît generatorul SG cît și detectorul D sînt cuplați slab cu rezonatorul prin intermediul condensatorilor C_1 și C_2.

Tensiunea de ieșire a detectorului D [10] se aplică axei Y a unui inscriptor R.

În aceeași figură, Re reprezintă redresorul necesar întreținerii descărcării, iar rezistorul Ri servește la obținerea unei mici tensiuni proporționale cu intensitatea curentului de descărcare. Această tensiune se aplică axei X a inscriptorului R. Prin LO s-a notat un al doilea generator de înaltă frecvență care servește ca oscilator local pentru detectorul D.

Tubul de descărcare este închis la capete prin capace de aluminiu care formează electrozii descărcării. Condensatorul C_p (5 × 15 × 25 mm) este situat la 60 mm de catod și în cursul determinărilor s-a aflat în lumina negativă a descărcării. Condensatorii C_3 și C_4 (fiecare de 300 pF) au rolul de a izola pe C_p din punct de vedere al curentului continuu.

Procedura experimentală este simplă. În primul rînd, în absența descărcării, se reglează nivelul dat de generatorul SG astfel ca penița inscriptorului R să prezinte deviația maximă. Se etalonează apoi axa Y în tensiuni relative, modificînd atenuarea dată de A în trepte de cîte un dB.

În timpul acestei operații frecvența generatorului coincide cu frecvența proprie a rezonatorului neperturbat ($\nu_{g0} = \nu_0$).

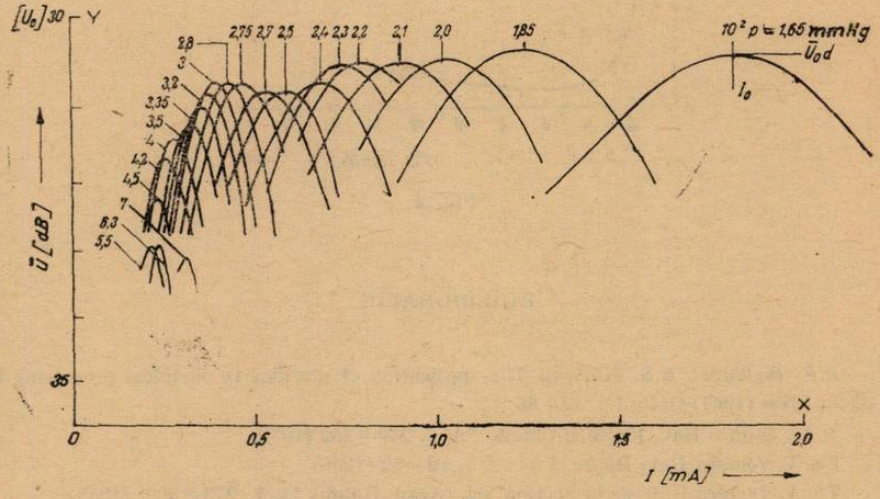


Fig. 3

După terminarea etalonării, păstrînd nivelul semnului dat de SG, se modifică frecvența la o valoare $\nu_g > \nu_0$ astfel încît $\Delta\nu = \nu_g - \nu_0$ să corespundă la densitatea electronică N ce ne interesează. Se aprinde apoi descărcarea și variind tensiunea aplicată tubului de descărcare, pe inscriptorul R apare o curbă de rezonanță. Curentul I_0 la rezonanță, corespunde la densitatea N prestabilită. În figura 3 se dă o familie de astfel de curbe de rezonanță avînd presiunea ca parametru.

În figura 4 se arată dependența lui I_0 de presiune așa cum rezultă dintr-o serie de determinări făcute la 100 MHz. În aceeași figură se observă că factorul de corecție $\overline{N}$ este apropiat de unitate și deci caracteristicile $I_0 = I_0$ (p) sînt curbe de N constant.

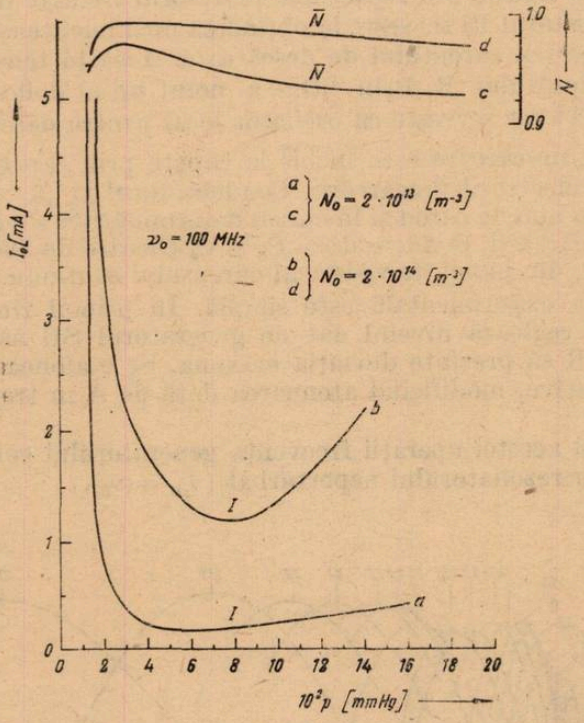


Fig. 4

BIBLIOGRAFIE

[1] — *R.F. Baddaur*; *R.S. Timmins* The application of plasmas to chemical processing Pergaom Press (1967) Oxford p. 82—85

[2] — *P.M. Dranca* Rev. Fizică și Chimie *7A*, 7, 249—252 (1970)

[3] — *Th. V. Ionescu* Rev. Roum. Phys *1*, 1, 19—62 (1956)

[4] — *Th. V. Ionescu* Bull. de la Section Sci. (Acad. Roum) *28*, 5, 273—309 (1945)

[5] — *F. Ciorăscu* Stud. Cercet. Fizică *1*, 1, 127—138 (1950)

[6] — *F. Ciorăscu* Rev. Roum. Phys, *3*, 1, 21—32 (1958)

[7] — *O.C. Gheorghiu* Rev. Fizică și Chimie *5A*, 3, 121—127 (1968)

[8] — *O.C. Gheorghiu* Rev. Roum. Phys *14*, 1, 61—68 (1969)

[9] — *O.C. Gheorghiu*; *V.N. Gheorghe* C.R. Acad. Sci. (Paris) *270B*, 14, 880—883 (1970)

[10] — *O.C. Gheorghiu* Rev. Roum Phys *14*, 2, 219—221 (1969)

METODE ELECTROLITICE FOLOSITE ÎN SINTEZA ORGANICĂ

Asistent *MAGDALENA DINCULESCU*, I.P.B.

În sinteza organică, metodele electrolitice au căpătat în ultima vreme o importanţă practică tot mai mare. Aceste metode sînt uşor de aplicat, nu necesită aparatură complicată şi nu conduc la produse secundare, în condiţii bine determinate, evitînd prin aceasta operaţiile greoaie de purificare a produşilor obţinuţi.

Reducerea şi oxidarea electrolitică sînt cele două aspecte principale sub care poate fi tratată această problemă. Lucrarea de faţă prezintă sumar cele două metode şi cîteva din aplicaţiile lor în sinteza organică.

Reducerea electrolitică este întotdeauna un proces catodic, fie că se datoreşte unui cîştig de electroni, fie că este rezultatul acţiunii hidrogenului catodic asupra substanţelor care se reduc. Analog, oxidarea electrolitică este un proces anodic fiind însoţit de pierdere de electroni.

Oxidarea şi reducerea electrolitică sînt procese de depolarizare anodică respectiv catodică, deoarece reacţiile care se petrec consumă produsele de electroliză — oxigenul şi hidrogenul — şi împiedică polarizarea. Rolul de depolarizant îl joacă substanţa organică a cărei transformare se urmăreşte. Întrucît cele două procese au loc simultan, cei doi electrozi, catodul şi catolitul trebuie izolate de secţiunea anodică a celulei electrolitice; în caz contrar, compusul organic poate difuza în anolit, oxidîndu-se sau în catolit, reducîndu-se. Practic, acest lucru se realizează cu ajutorul unei diafragme semipermeabile care să împiedice difuzia depolarizantului.

Aparatura folosită constă dintr-o celulă electrolitică a cărei construcţie diferă de la caz la caz. Cele două spaţii, catodic şi anodic, se umplu cu soluţia de electrolit care serveşte ca sursă de hidrogen sau oxigen. Substanţa organică care trebuie să fie redusă sau oxidată se introduce în compartimentul respectiv.

Desfăşurarea proceselor redox amintite este influenţată de o mulţime de factori fizico-chimici printre care: potenţialul de electrod, supratensiunea, materialul din care este confecţionat electrodul, densitatea de curent, temperatura, catalizatorii etc. La locul cuvenit, se va arăta modul cum influenţează fiecare din aceşti factori asupra celor două procese ce au loc la electrozi.

I. REDUCEREA ELECTROLITICĂ A COMPUŞILOR ORGANICI

Trecerea curentului electric prin soluţia unui electrolit în care se află imersaţi doi electrozi este însoţită de depunerea unui metal la catod sau de degajarea de hidrogen pe suprafaţa lui. Condiţiile existente la catod permit hidrogenului rezultat să se adiţioneze la moleculele nesaturate organice sau să îndepărteze oxigenul din ele.

Reducerile electrolitice pot fi reversibile sau ireversibile. Din prima categorie fac parte sistemele chinonă-hidrochinonă, azobezen-hidrazobenzen, nitrobenzen-fenilhidroxilamină etc. Reducerea majorităţii compuşilor organici este însă un proces ireversibil.

Există cîteva teorii care au încercat să explice mecanismul reducerii catodice. Dintre acestea, cele mai importante sînt teoria chimică şi teoria electrochimică. Uneori, pentru o explicaţie mai exactă, se folosesc ambele teorii.

Teoria chimică, propusă inițial de Haber și dezvoltată ulterior de Creighton, susține că reducerea se face fără participarea electronilor, prin acțiunea hidrogenului rezultat la descărcarea catodică asupra substanțelor organice prezente în mediu.

Teoria electrochimică consideră că electronii sînt aceia care produc reducerea catodică. Există două ipoteze cu privire la reacțiile ce au loc la catod.

Prima ipoteză susține că reducerea se face prin adiția electronului la protonul prezent în mediu, cu formare de hidrogen atomic care se descarcă pe catod. Hidrogenul rezultat acționează apoi asupra substanței organice, reducînd-o. Schematic, procesul se reprezintă astfel:

$$H^+ + e^- = H$$

$$R + H = RH, \text{ unde R este substanța organică.}$$

Cealaltă ipoteză arată că reducerea are loc prin adiția inițială a electronului la molecula organică, care reacționează, fie în același timp, fie după adiție, cu ionul de hidrogen din soluție după schema:

$$R + e^- = R^-$$

$$R^- + H^+ = RH$$

Se pare că, în unele cazuri și catodul participă la reducerile electrochimice prin acțiunea sa catalitică (de exemplu, reducerea grupelor carbonil pe catozi de plumb sau mercur).

Reducerea electrochimică prezintă o serie de avantaje și anume:

— este selectivă, permițînd reducerea unor grupe nesaturate în prezența altora.

— prin alegerea condițiilor specifice de lucru, este parțială, rezumîndu-se numai la reducerea unei anumite substanțe dintr-un amestec.

— nu este împiedicată de impurități ca hidrogen sulfurat și arseniat, sau halogenuri care, de obicei, otrăvesc reducerea catalitică. În unele cazuri, aceste substanțe joacă chiar rol de catalizatori.

Un dezavantaj al reducerii electrolitice este acela că necesită un control amănunțit al condițiilor de lucru.

1. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ REDUCEREA ELECTROLITICĂ

a. *Potențialul catodic.* Alegerea și menținerea lui la valoarea necesară reacției este un factor important în desfășurarea procesului catodic. Astfel, o soluție alcalină de nitrobenzen se reduce la azoxibenzen pur cînd se folosește un catod de platină și potențialul este menținut la 0,9 V, în timp ce un potențial de — 1,3 V conduce la hidrazobenzen. Asemănător, acetilena a fost redusă selectiv la etilenă sau etan pe un catod de platină.

b. *Natura catodului și supratensiunea.* S-a constatat că în reducerile ireversibile, unde este nevoie de o energie de activare mare, reducerea are loc numai pe catozi care pot da supratensiuni ridicate pentru hidrogen. De exemplu, reducerea cetonelor și a piridinei se face ușor numai cu electrozii de zinc, mercur sau plumb. Sînt cazuri în care, deși catodul prezintă supratensiune mică pentru hidrogen, reacția are loc datorită acțiunii lui catalitice. Astfel, o soluție alcalină de nitrobenzen se reduce la anilină pe un catod de cupru. Puritatea catodului, starea suprafeței lui și mărimea ei influențează de asemenea reducerea.

După cum se poate observa din tabel, cel mai des utilizați sînt catozii de plumb și mercur. Cercetările făcute în ultimii ani se extind și asupra altor clase de acizi, cum ar fi: reducerea acizilor carboxilici aromatici și a esterilor lor. Reducerea acidului maleic și fumaric pe catod rotativ de plumb servește la fabricarea acidului succinic folosit ca intermediar în obținerea diferitelor substanțe organice ca succinil-sulfatiazol, rodamină S etc. Metoda s-a extins la scară industrială.

Un interes deosebit îl prezintă hidrodimerizarea catodică a esterilor acizilor α, β nesaturați.

c. *Reducerea nitroderivaților.*

Nitroderivații alifatici conduc, prin reducere parțială, la hidroxilamină în prezența unui catolit acid și a unor catozi de staniu, cupru, nichel cu supratensiune coborîtă. Hidroxilamina astfel obținută poate fi redusă mai departe, în mediu bazic, cu nichel drept catod. Dacă se folosesc catozi de plumb sau mercur cu supratensiune ridicată pentru reducerea nitroderivaților alifatici, reducerea este completă, mergînd pînă la gruparea amino.

Cîteva exemple mai simple ilustrează cele prezentate (tabel 2)

Tabelul 2

Material supus reducerii	Produși de reacție	Catozi utilizați
Nitrometan	Metilhidroxilamină și metilamină	Cu,Pb,Ni
1-Nitropropan	N-propilhidroxilamină	Pb
2-nitropropan	N-izopropilhidroxilamină	Pb
Nitrouree	Semicarbazidă	Sn, Hg
Nitroalcanoli	Aminoalcooli	Pb

Reducerea nitroderivaților aromatici se face deosebit de ușor și este foarte mult cercetată. Pentru realizarea ei se pot folosi catozi confecționați din cele mai diferite metale. Rezultate mai bune se obțin totuș cu platină. La reducerea nitroderivaților aromatici, pH-ul catolitului joacă un rol foarte important. Funcție de valoarea lui, produșii de reacție pot fi foarte diferiți. Într-un catolit bazic predomină produșii bimoleculari azo, azoxi, hidrazo; probabil, are loc o condensare în cataliză bazică a produșilor intermediari de reacție. Asemenea condensări pot avea loc și într-un catolit puternic acid, cînd prin reducerea unui compus nitro se poate obține benzidina. Într-un mediu acid de tărie mijlocie, reducerea merge pînă la amina corespunzătoare. Într-o soluție neutră sau slab acidă, este uneori posibil să se izoleze hidroxilamina aromatică sau un compus nitrozo. S-au făcut încercări și asupra reducerii nitrocompușilor aromatici în medii neapoase și anume în soluții de amoniac lichid.

Tabelul 3 se referă la reducerea nitroderivaților aromatici.

d. *Reducerea altor compuși cu azot în moleculă.*

Azoderivații se reduc, de regulă, la compușii hidrazo corespunzători

sau se scindează în două molecule de amină. Astfel, azobenzenul poate fi redus la hidrazobenzen, benzidină şi anilină.

Sărurile de diazoniu se reduc la fenilhidrazinele subtituite corespunzătoare, în catoliţi acizi.

Hidroxilaminele conduc, prin reducere electrolitică, pe un catod de

Tabelul 3

Material supus reducerii	Produşi de reacţie	Catozi utilizaţi
Nitrobenzen	Anilină, hidrazobenzen, benzidină, azo şi azoxibenzen, p-aminofenol	Fe, Pb, Ni, Zn,Cu,Pt,Cd,Sn
Nitrobenzen monosubstituit	Hidroxilamine şi derivaţi amino	Hg
Nitrobenzen disubstituit	Derivaţi amino	Hg
m-dinitrobenzen	2, 4-diaminofenol	Hg
o-nitroanilină	o-fenilendiamină	Pt,Ni,Cu,Pb
m-nitroanilină	2, 4-diaminofenol	Ni,Cu,Pt
p-nitrodimetilanilina	p-azodimetilanilină şi p-aminodimetil-lanilină	Pb
p-nitrofenol	p-aminofenol, dianilinoquinoneanil	Pt,Ni,Pb,Cu
m-nitrofenol	m-aminofenol, m-hidroxilamino derivaţi	Pt,Ni,Hg
Nitrociclohexan	Ciclohexilhidroxilamină	Pt

nichel şi un catolit bazic, la compuşi azoxi sau la amine.

Nitroderivaţii se reduc la hidrazinele respective într-un catolit acid cu catozi de cupru, plumb, mercur, cadmiu. 1,1-dimetilhidrazina, de exemplu, se obţine prin reducerea electrolitică a N-nitrozo-dimetilaminei în soluţie de acid sulfuric pe catod de plumb.

Azoxiderivaţii pot fi reduşi la compuşi azo, hidrazo sau amino într-o soluţie acidă. Acest lucru este ilustrat prin reducerea azoxibenzenului la azobenzen, hidrazobenzen, benzidină şi anilină.

e. *Reducerea amidelor, imidelor şi a compuşilor heterociclici.*

Reducerea amidelor la amine se face cu rezultate satisfăcătoare într-un catolit acid şi cu electrod de platină. Prezenţa unei grupări arilice legată de gruparea carbonil îmbunătăţeşte randamentul.

Swann şi colaboratorii fac un studiu asupra reducerii amidelor alifatice şi aromatice.

Sărurile de formamidină se pot prepara plecînd de la cianamidă. Cercetătorii japonezi s-au ocupat şi de reducerea electrolitică a diciandiamidei. Funcţie de potenţialul folosit şi de materialul catodic, produşii de reacţie sînt diferiţi. Astfel, la — 1,05 V şi catod de mercur reducerea diciandiamidei conduce la aminometilenguanidină, în timp ce un potenţial de 0,10 V şi un catod de paladiu produc formilguanidină [16]. Mecanismul reducerii diferă deci funcţie de factorii amintiţi.

Imidele acizilor bibazici dau, prin reducere, lactone ciclice și amine ciclice în soluții acide și cu catozi de plumb sau zinc. Uneori ciclurile obținute se deschid prin hidrogenoliză. De exemplu, tetracloroftalimida N-substituită s-a redus la hidroxiftalimidă, pe un catod de paladiu la — 0,68 V. Coborînd potențialul la — 1,10 V, reducerea continuă pînă la izoiudolină.

Cercetările făcute asupra compușilor heterociclici ce conțin azot au condus la rezultate interesante. În general, pentru a produce astfel de reduceri sînt necesare fie supratensiuni la catod, fie catozi speciali activați. Inelele aromatice ce conțin un atom de azot se reduc relativ ușor pe catod de plumb.

f. *Reducerea compușilor nesaturați alifatici și aromatici.*

S-a constatat că o legătură etilenică izolată este foarte rezistentă la reducerea electrolitică și numai în condiții speciale reducerea este posibilă. Dublele legături conjugate cu o grupare etilenică, o grupare carbonil sau o grupare nitro se reduc mult mai ușor comparativ cu grupările etilenice izolate. Prezența unor catozi de plumb sau mercur cu supratensiune înaltă sau a unor catozi cu suprafață activată ca platina platinată sau nichelul nichelat, favorizează astfel de reduceri. Cu astfel de catozi s-a putut reduce și grupul olefinic prezent în diferiți acizi între inelul benzenic și grupa carboxil sau între două grupe carboxilice.

Sînt cunoscute cazuri în care, în catolit acid și cu catod de mercur, anumiți acizi nesaturați și derivați ai lor suferă o reducere bimoleculară. Prin reducerea acizilor dimetilmaleic și dimetilfumaric, în condițiile de mai sus, se obține un racemic și acidul mezo-α-α'-dimetilsuccinic.

Un interes deosebit pentru practică îl prezintă obținerea adiponitrilului și a derivaților lui prin reducerea electrolitică a unei soluții concentrate de acrilonitril pe catod de plumb sau mercur și la pH controlat. Acesta reprezintă, în același timp, un exemplu de polimerizare catodică a acrilonitrilului și a compușilor vinilici înrudiți în soluție acidă. Tot prin cuplări reductive s-au putut obține și derivați ai 1,3-butadienei.

Comportarea la reducere a etanului, etilenei și acetilenei a fost studiată pe catod de platină și în soluție acidă. S-a constatat că pentru reducerea acetilenelor la etilene sau hidrocarburi saturate sînt necesari catozi de nichel nichelat, platină platinată și argint acoperit cu cupru.

În ce privește reducerea nucleelor benzenice, aceasta decurge în condiții optime în prezența unor catozi de platină platinată. Reducerea lor se face destul de greu și numai în prezența unor anumiți solvenți. Astfel, benzenul și tetralina s-au redus electrolitic în etilendiamină saturată cu clorură de litiu în prezența iodurii de tetrabutilamoniu ca electrolit suport. În condiții asemănătoare cu cele de mai sus și electrod de platină s-au putut reduce și hidrocarburile aromatice polinucleare ca naftalina, antracen, bifenil. De curînd s-au făcut încercări de reducere a nucleului benzenic în etanol saturat cu clorură de litiu ce conține și hexametilfosforamidă. În acest sens, s-au obținut rezultate interesante la reducerea tetralinei.

g. *Reducerea compușilor organici ce conțin sulf, fosfor, arsen sau halogeni.*

Acesta este un domeniu mai puțin studiat, aflat în curs de dezvoltare.

Clorurile de sulfonil aromatice pot fi reduse la acizi sulfinici, bisulfuri, sulfoxizi sau tiofenoli într-o soluție acidă, cu catod de plumb. Felul produsului obținut depinde de durata procesului. Tioacetamidele pot

fi reduse, în aceste condiții, la aminele corespunzătoare cu completa îndepărtare a sulfului.

Compușii arsenici și fosforici pot fi, de asemenea, reduși într-un catolit acid.

În ceea ce privește reducerea derivaților halogenați ai diferitelor substanțe organice, există numeroase exemple. Deosebit de ușor se face, prin reducerea electrolitică, transformarea grupului alifatic triclormetil în diclormetil sau monoclormetil. Un caz interesant este acela al reducerii electrolitice a halogenurilor de ciclopropil precum și stereochimia produșilor obținuși. Prezintă interes și produșii obținuți prin reducerea dieldrinului, endrinului, β-clordanului la potențial controlat.

II. SINTEZA ELECTROLITICĂ KOLBE

La fel de importantă, pentru sinteza organică, ca și reducerea catodică este oxidarea anodică. În cadrul acestui capitol un loc deosebit de important îl ocupă condensarea electrolitică Kolbe care a devenit foarte răspîndită în chimia organică preparativă. Din acest motiv, au fost cercetate în amănunțime condițiile de lucru precum și factorii fizico-chimici care influențează obținerea unor randamente optime.

În prezent, prin denumirea de sinteză Kolbe se înțelege condensarea electrolitică suferită la anod de acizii grași și de diesterii acizilor bibazici potrivit următoarei scheme :

$$\left.\begin{matrix} RCOO^- \\ RCOO^- \end{matrix}\right| \xrightarrow{-2e^-} R - R + 2\,CO_2$$

Dacă radicalii organici sînt diferiți, se obțin compuși variați de tipul R_1-R_2. La început, pentru efectuarea reacției Kolbe, s-au folosit soluții apoase. În ultima vreme, au devenit mult aplicate soluțiile metanolice.

Atunci cînd se lucrează în soluție apoasă, se pot obține randamente bune prin folosirea unui anod neted de platină, în mediu acid, la o densitate de curent ridicată, temperatură coborîtă și o concentrație mare din materialul inițial.

Cînd electroliza se efectuează în metanol, se obțin rezultate pozitive prin respectarea mai puțin riguroasă a condițiilor de mai sus, dar prin folosirea unui potențial mai coborît. În plus, reacțiile secundare care conduc la formarea alcoolilor, esterilor complecși, a unor amestecuri de hidrocarburi saturate și a combinațiilor etilenice corespunzătoare se petrec într-o măsură mult mai mică. Prin sinteza Kolbe se mai pot obține, ca produși secundari aldehide sau cetone. Uneori, tocmai datorită acestor produse secundare, electrocondensarea Kolbe devine o metodă comodă pentru obținerea diferitelor combinații organice.

Procedeul comun utilizat în sinteza Kolbe este următorul. Acidul sau acizii inițiali se solvă în metanol saturat cu metilat de sodiu care are rolul de a neutraliza o parte din acidul luat în lucru. Soluția astfel preparată se supune electrolizei între doi electrozi de platină pînă la reacție slabă alcalină. În timpul electrolizei, ionii carboxilici se transformă la anod în produși finali, sodiul care se formează la catod reacționează cu solventul, iar baza formată neutralizează parțial excesul de acid. Procesul se continuă în acest fel pînă la consumarea întregii cantități de substanță inițială. Pentru realizatea practică a metodei de electroliză descrisă, se folosește un electrolizor de construcție simplă, dar trebuie luate măsuri pentru reglarea potențialului de electrod.

Deşi s-au făcut numeroase studii asupra condensării electrolitice Kolbe, mecanismul reacţiei nu a fost pe deplin elucidat. S-au propus trei variante pentru explicarea modului de desfăşurare a condensării electrolitice (reacţiile secundare sînt neglijate) :

Teoria diacil-peroxidului a fost formulată de Fichter în 1934. Ea a fost reluată şi dezvoltată ulterior şi poate fi redată de următoarea schemă :

$$2\ RCOO^- \xrightarrow{-2e^-} 2[RCOO] \rightarrow RCOO-OOCR \rightarrow R-R + 2\ CO_2$$

Fichter socoteşte că electrocondensarea începe cu descărcarea anionului acidului carboxilic. Anionul descărcat formează diacilperoxidul care se descompune dînd produsul de bază al sintezei Kolbe.

Teoria hidroperoxidului este dată de Glasstone şi Hickling. Ei consideră că, în urma electrolizei soluţiei apoase de acid, la anod se descarcă ionii oxidril dînd hidroperoxid. Acesta reacţionează apoi cu ionii acidului spre a da produsul de condensare şi bioxid de carbon

$$2\ OH^- \xrightarrow{-2e^-} H_2O_2$$

$$H_2O_2 + 2\ RCOO^- \rightarrow R-R + 2\ CO_2 + 2\ OH^-$$

Formarea hidroperoxidului ca produs indispensabil în procesul anodic a fost dezminţită de faptele experimentale.

Teoria radicalică a fost formulată prima dată de Brown şi Walker şi dezvoltată ulterior de Clusius, Holemann şi alţi cercetători. Schematic, procesul se reprezintă astfel :

$$RCOO^- \xrightarrow{-e^-} RCOO\cdot$$

$$RCOO\cdot \rightarrow R\cdot + CO_2$$

La o densitate mare de curent, concentraţia în radicali liberi creşte, fapt care duce la dimerizarea lor :

$$R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$$

Deşi au fost adunate dovezi pentru fiecare dintre teorii, nici una nu a fost unanim acceptată. De aceeea s-au făcut noi cercetări privind cinetica reacţiei în scopul de a decide care mecanism este mai rezonabil. Se pare că cea mai plauzibilă ar fi teoria radicalică.

Electroliza condusă în condiţii de potenţial anodic controlat confirmă faptul că reacţia Kolbe este posibilă numai deasupra unei valori limită a potenţialului de electrod. Acest potenţial critic îşi are origina în formarea la suprafaţa anodului a unui film compus din intermediari ai reacţiei. Nu se ştie exact dacă el este format din oxizi sau se datoreşte unor straturi chemisorbite.

De curînd, s-a ajuns la presupunerea că procesul electrosintezei Kolbe se petrece după mecanismul desorbţiei electrochimice a radicalilor adsorbiţi pe suprafaţa electrodului.

Randamentul produşilor de bază ai electrocondensării precum şi procesele secundare care însoţesc reacţia Kolbe depind în mare măsură de alegerea condiţiilor experimentale. Factori fizico-chimici ca densitatea curentului, natura materialului anodic, temperatura, prezenţa anionilor şi cationilor străini, valoarea potenţialului de electrod, pH-ul mediului

și concentrația produsului supus condensării influențează desfășurarea sintezei Kolbe în aceeași măsură ca și în cazul reducerii electrolitice. Influența mai amănunțită a acestor condiții s-a studiat la electroliza soluțiilor apoase ale acetaților de metale alcaline precum și în cazul esterului dietilic al acidului succinic obținut din monoesterul acidului malonic.

S-a constatat că reacția Kolbe este favorizată de folosirea unei densități de curent înalte (peste 0,25 A/cm^2), de un mediu acid menținut la temperaturi sub 50° și de o concentrație mare a produșilor de reacție. Cînd concentrația soluției este mică, eficiența condensării scade repede pînă ce, în soluții foarte diluate, oxigenul este practic, singurul produs anodic.

Cercetările efectuate au arătat că obținerea produșilor de sinteză Kolbe este determinată nu numai de condițiile experimentale enumerate mai sus ci și de structura produșilor care suferă condensarea. De exemplu, acizii carboxilici care conțin substituenți în poziția α față de grupa carboxil, nu suferă reacția Kolbe sau reacționează cu mari dificultăți. La fel se întîmplă cu acizii $\alpha - \beta$ și $\beta - \gamma$ nesaturați. Substituenții alchil situați mai departe decît aceste poziții față de grupările carboxilice au o influență defavorabilă mai mică.

Pe lîngă condensarea Kolbe directă care se produce în mod obișnuit, s-au întîlnit și cazuri de condensare încrucișată. Acest tip de condensare apare în cazul folosirii unor amestecuri de acizi și semiesteri și prezintă importanță pentru faptul că extinde domeniul de aplicare al reacției Kolbe.

Metoda Kolbe este folosită în scopul obținerii diferitelor grupe de substanțe. Un rol important îl joacă utilizarea acestei metode în cazul electrolizei acizilor optic activi destinată obținerii unei căi de preparare a stereoizomerilor cu configurație cunoscută. Această metodă presupune existența unei corelații directe în ceea ce privește structura produșilor inițiali și a celor rezultați din reacție.

Un alt domeniu de aplicare a metodei este acela de obținere a peste 40 de substanțe naturale dintre care un rol important îl au lipidele. Electrosinteza Kolbe este o metodă foarte comodă care permite mărirea lanțului acizilor carboxilici printr-o simplă operație practică. Această metodă se aplică foarte bine și în cazul acizilor nesaturați în scopul obținerii unor produși mai rar întîlniți. Se obțin rezultate satisfăcătoare și în cazul preparării unor acizi grași ramificați. Obținerea lor prezintă importanță pentru că sînt asemănători cu lipidele naturale.

Un nou tip de acizi conținuți în lanolină sau alți produși naturali ca cerebrozidele sînt oxiacizii a căror stereochimie a fost stabilită prin sinteza electrolitică. Tot pe această cale s-au obținut și compuși ciclici cum ar fi $\pm$ muscona lui Hunsdiecker.

În ultima vreme, un interes deosebit îl prezintă folosirea metodelor electrolitice ca mijloc de inițiere a polimerizării, aceasta deoarece electrosinteza Kolbe este o sursă de radicali liberi.

Din cele expuse se poate observa marea utilitate pe care metodele electrolitice o au în sinteza organică. Aplicațiile lor sînt numeroase mai ales datorită simplității de realizare.

BIBLIOGRAFIE

1. *Swann, S. Jr.* în : Technique of Organic Chemistry, vol. II, New York 1956
2. *Cauquis, G.* Bull. Soc. Chim. France (2), 1966, 459—470
3. *Grimshaw, J., Ramsey, J.S.* J. Chem. Soc., 1966 (7), 653—655
4. *Swann, S. Jr.* J. Electrochem. Soc., 113 (3), 1966, 274—276
5. *Marianvoski, S.G., Pavlov V.N.* Elektrohimia, 1 (2), 1965, 226—227

SONDAJE IONOSFERICE ORIZONTALE

Efectuate la centrul radioelectric „G. Marconi" Roma

DRANCA PETRU MARIUS, București

Introducere. În ultimii zece ani în afara sondajelor verticale ale ionosferei, a căror bază a pus-o cu mult înainte Breit și Tuve, s-au dezvoltat foarte mult sondajele orizontale, domeniu în care o contribuție importantă o aduce școala italiană a Prof. Dr. Ivo Ranzi de la Centrul radioelectric experimental „G. Marconi", Roma.

Încă din august 1967 la stația experimentală a centrului situată pe malul mării în localitatea Torrechiaruccia (Santa Marinella, Roma, lat. 42,03° N; long. 11,83° E) a fost instalată o sondă ionosferică orizontală, construită de profesorul P. Dominici de la Facultatea de Fizică a Universității din Roma. Numeroasele înregistrări efectuate regulat de la această dată și pînă în prezent, au contribuit la acumularea unui vast material științific a cărui interpretare a dus la publicarea a numeroase lucrări importante în acest domeniu.

Subsemnatul am participat la lucrările stației, din Martie pînă în August 1965, cînd am efectuat un stagiu de specializare în Italia sub conducerea prof. Dr. Ivo Ranzi directorul centrului.

Descrierea sondei ionosferice. Sonda este compusă dintr-un post de emisie cu o putere de 4 kW, în impulsuri cu o durată de 400 microsecunde. Frecvența de repetiție a impulsurilor este de 16,6/sec., frecvența undelor radio emise poate fi de 18,6 sau 22,3 MHz. Amplificarea semnalului recepționat

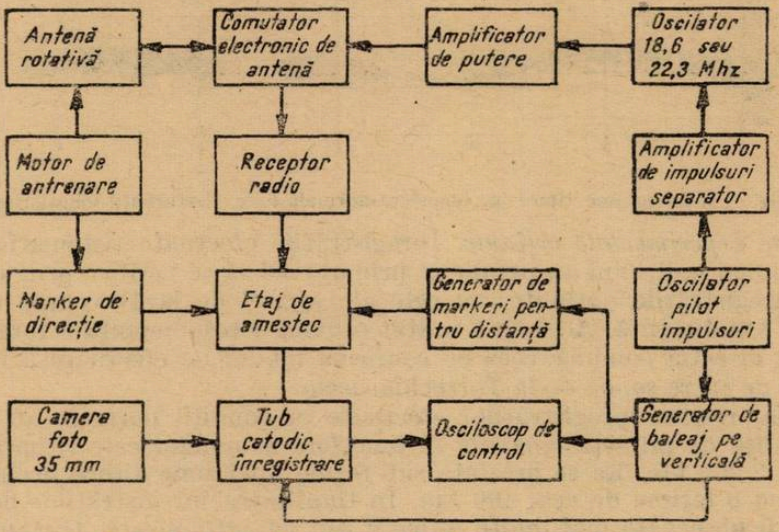


Fig. 1 Schema de bloc a sondei ionosferice orizontale

produs de unda reflectată este asigurată de un receptor radio, acordat pe frecvența respectivă emisă. Schema bloc a sondei este prezentată în fig. 1.

Instalația folosește o antenă rotativă Yagi cu patru elemente; două directoare, un refletor și dipolul respectiv. Antena are o viteză de rotație de 2 ture pe minut — fiind antrenată de un motor asincrocn monofazat printr-un sistem de demultiplicare.

Ieşirea receptorului este conectată la un tub catodic prevăzut cu o cameră de înregistrare pe film de 35 mm. Sistemul de înregistrare este rectangular; pe orizontală este marcată direcţia antenei, un marker fixînd Sudul. Pe verticală un sistem de markeri arată distanţa virtuală la care se produce reflexia impulsurilor emise; între 400 şi 4 800 km din 400 în 400 km.

Un exemplu tipic de ionogramă înregistrată cu această sondă este dat în Fig. 2

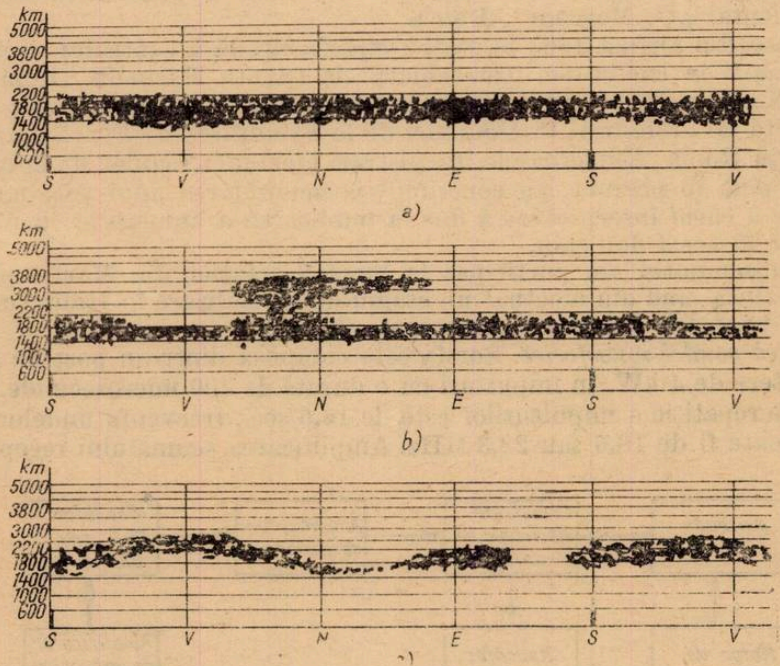


Fig. — 2. Ionograme tipice *a*. Ionosfera normală *b*., *c*. Perturbaţii ionosferice.

Rezultate experimentale obţinute. Înregistrările efectuate sistematic zilnic timp de mai mulţi ani au permis în primul rînd să se verifice prin comparaţie înregistrările obţinute, cu cele ale sondei de la Daventry situată la 1540 km distanţă. Aceasta a arătat o bună corespondenţă a înregistrărilor pe direcţia comună, ceea ce confirmă modul de efectuare a înregistrărilor de către sonda de la Torrechiaruccia.

Majoritatea înregistrărilor efectuate în condiţii normale au arătat că distanţa de reflecţie virtuală în ionosferă a undelor este situată între 1 400 şi 2 200 km. Ea se prezintă sub forma unei zone difuze neclar conturate cu o lăţime de cca. 400 km. În totalitatea înregistrărilor normale nu pot fi observate mai multe reflecţii sau pături ionizate. Distanţa virtuală de la care se reflectă unda emisă de sondă, variază în funcţie de anotimp, zi, noapte şi oră, precum şi în mai mică măsură, de direcţie.

S-a constatat o interdependenţă între distanţa virtuală de reflexie şi anumite fenomene meteorologice şi cosmice ce se produc într-o anumită zonă pe o direcţie dată.

O serie de ionograme prezintă influenţe ale mării în funcţie de amplitudinea valurilor şi starea timpului, alte ionograme datorită variaţiei indicelui de refracţie troposferică, ecouri date de munţii înconjurători.

Au putut fi identificate astfel în anumite condiţiuni ecouri datorate unui munte de pe insula Del Giglio situată la o distanţă de cca 120 km de Torrechiaruccia în largul mării.

Un număr redus de ionograme prezintă ecouri multiple datorită perturbaţiilor ionosferice ce au avut loc ca urmare a exploziilor solare sau a modificărilor intensităţii fluxului de particule cosmice în anumite zone.

Interpretarea rezultatelor. Rezultatele obţinute cu ajutorul sondajelor pot fi corelate în multe cazuri cu cele ale sondelor verticale. Dezavantajul este că această comparaţie se efectuează numai la o anumită frecvenţă, deoarece spre deosebire de sondele verticale a căror frecvenţă variază continuu, la sondele orizontale se foloseşte în general o frecvenţă fixă.

Din acest motiv pe ionogramele sondelor orizontale arareori pot fi observate absorbţii şi aceasta numai dacă frecvenţa lor de lucru a fost aleasă în jurul unor frecvenţe critice cunoscute.

Din analiza unui mare număr de ionograme, se poate trage concluzia evidentă, că ionosfera normală nu prezintă decît o singură pătură ionizată continuă.

Ecouri multiple apar numai rareori ca urmare a anumitor perturbaţii, fie în ionosferă fie în troposferă, ceea ce duce la modificarea indicelui de refracţie şi a obţinerii unor ecouri datorate unor insule, munţi sau chiar valurilor mării, dacă aceasta este agitată.

Concluzii. Sondele ionosferice otizontale confirmă în marea lor majoritate, concepţiile asupra ionosferei, nu ca o zonă alcătuită din mai multe pături ionizate sau cu discontinuităţi, ci ca un mediu cu o variaţie continuă a densităţii de ionizare în cazurile normale. Perturbaţiile observate cîte o dată nu necesită pentru explicare neapărat ipoteza straturilor ionizate, aşa cum o demonstrează interpretările anumitor înregistrări efectuate la Torrechiaruccia.

Considerăm rezultatele obţinute prin sondaje orizontale în concordanţă deplină cu explicaţiile fenomenelor fundamentale ale mecanismelor ionosferice expuse de către Prof. Th.V. Ionescu încă din 1950 şi publicate n revistele de specialitate din 1956 şi 1959.

î

ELEMENTE DE TEHNOLOGIE A PROGRAMĂRII (VI)

EUGEN NOVICICOV

Alegerea tipului de programă

În acest capitol nu vom discuta despre tipurile de programă. Pentru aceasta se vede cap. III (Tipuri de programe) din volumul INSTRUIREA PROGRAMATĂ (autori : V. Bunescu, I. Borca, N. Novicicov — Ed. didactică şi pedagogică, 1967).

Oricum, discuţia diverselor tipuri de programare va fi reluată de programator nu atît pentru a revedea specificul fiecărui tip, ci mai ales pentru reamintirea specificului operaţiilor pe care le presupune activitatea elevului. La cele menţionate în volumul amintit se impune să adăugăm sau să subliniem următoarele lucruri :

a) diferenţa fundamentală între programele liniare şi cele ramificate constă în faptul că primele se construiesc de aşa natură încît răspunsurile elevilor sînt folosite ca parte integrantă a secvenţelor şi provoacă învăţarea numai dacă există un răspuns activ şi o întărire consecventă ;

cel de-al doilea tip de programare presupune că elevul își însușește materia datorită unei atente descompuneri și ordonări logice, iar răspunsurile elevului au în primul rînd, o funcție de diagnostic[1].

Arătînd că învățarea materiei se desfășoară conform previziunilor, această funcție de diagnostic este însușită în programele ramificate de elementele „terapeutice" care permit cercetarea greșelilor făcute de elevi. Această funcție terapeutică o realizează numai programele ramificate.

Cum va proceda programatorul pus în fața optării pentru un anumit tip de programă?

Rețete precise nu se pot da, totuși Gavini[2] menționează cîteva indicații generale care pot constitui un prețios punct de sprijin în luarea unei decizii. Astfel, programatorul va opta pentru o programă liniară:

a) dacă materia se prezintă ca o succesiune de sarcini (elemente) bine ordonate, ierarhizate și de o complexitate crescîndă, avînd noțiuni de memorat.

b) Dacă nivelul elevilor este destul de omogen,

c) dacă materia este nouă pentru elevi.

De obicei ca obiective aici apar demonstrarea și învățarea unor noțiuni ce se pot memora.

Programatorul va opta pentru o programă ramificată:

a) dacă materia se prezintă ca o serie de probleme: de decizii ce trebuie a fi luate; de optări, de discriminări ce trebuie făcute între diferitele elemente;

b) dacă elevul posedă deja o anumită cantitate de informații în materia respectivă.

Ca obiective, aici apar însușirea luării de decizii și rezolvarea problemelor.

Ca regulă generală: se vor prefera sistemele lineare cînd este vorba de prezentarea (însușirea) unei informații și se va opta pentru sistemul ramificat atunci cînd va fi vorba de a se însuși utilizarea informației respective.

Redactarea programei

După parcurgerea etapelor menționate mai sus[3] putem trece la redactarea programei. Unitatea de lucru a programei o reprezintă secvența

Condițiile generale pe care trebuie să le îndeplinească secvența sînt următoarele:

a) să fie scrisă în așa fel încît materia să se ofere elevului treptat într-o succesiune de pași mici.

b) să se dea într-o formă care să atragă și să mențină atenția elevului în tot timpul lucrului cu secvența respectivă;

c) să fie elaborată în așa fel încît răspunsurile corecte ale elevului la întrebarea secvenței respective să presupună, cel puțin tangențial, cunoașterea datelor din secvențele precedente;

d) să garanteze o probabilitate maximă a succesului (însușirii);

---

[2] Mai amănunțit a se vedea: Norman A. Crowder, On the Differences Betwan Linear and Intrinsic Programming. „Educatoinal Technology". (Ed. John P. De Cecca), New York 1964, pag. 142–152

[2] Gérard P. Gavini, Manuel de formation aux techniques de l'enseignement programmé, Etidions Hommes et Techniques, Paris, 1965.

[3] A se vedea R.F.C. A nr. 7–11/1970.

e) să asigure o legătură inversă imediată prin comunicarea răspunsului corect care servește de confirmare și de „întărire".

Materia trebuie să fie expusă într-o limbă clară, precisă, la nivelul colectivului de elevi căruia i se adresează programa. În raport cu rolul și specificul lor, se poate face o anumită clasificare a tipurilor de secvențe și anume :

a) Secvențe introductive : scopul lor este de a-l orienta pe elev în noua problemă și de a-l pregăti pentru receptarea informației noi.

b) Secvențe informative : ele oferă o informație nouă, dar nu cer întotdeauna construirea unui răspuns.

c) Secvențe de legătură : ele repetă materialul secvențelor precedente la trecerea spre o informație nouă.

d) Secvențe de repetare : cuprind un material deja expus dar care se reia, eventual într-o formă nouă, pentru fixare.

e) Secvențe de repetare cu exerciții : îi oferă elevului posibilitatea de a folosi (aplica) încă odată informațiile primite mai înainte.

f) Secvențe cu reducerea punctelor de sprijin : ele reiau încă o dată materialul predat, dar cu dispariția treptată a sugestiilor existente în secvențele precedente.

g) Secvențe de generalizare : ele subliniază trăsăturile generale ale diferitelor elemente particulare prezentate în secvențele anterioare.

h) Secvențe de concretizare : ele aduc exemple de aplicare a regulilor generale într-un caz particular concret.

i) Secvențe de discriminare : ele oferă material pentru discriminarea stimulilor care pot fi confundați.

j) Secvențe „trambulină", prezente de obicei în programele lineare, ele îi permit elevului, în cazul unui răspuns-cheie corect, să sară peste un anumit număr de secvențe.

k) Secvențe de copiere : ele îi propun elevului să copieze un cuvînt, o definiție sau o formulă.

l) Secvențe cheie : ele reprezintă de obicei întrebarea directă la care elevul trebuie să dea un răspuns complet.

Sugerările. În programă sugerarea reprezintă un procedeu cu ajutorul căruia se mărește probabilitatea răspunsului corect.

Skimer delimitează două tipuri de sugerări : tematice și formale, ambele putînd fi folosite în programele lineare, cît și în cele ramificate.

1. Sugerările tematice. Dintre acestea fac parte sugerările care folosesc cunoștințele generale de care dispune elevul atunci cînd trece la studierea programei respective. Ele oferă informații în legătură cu conținutul răspunsului nu cu structura lui. În aceste sugerări se folosesc adeseori analogiile, asocierile și contrapunerile scopul lor fiind ajutorarea elevului în formularea răspunsului corect. De exemplu :

„Așa cum Pămîntul se mișcă pe o orbită în jurul Soarelui, electronii se mișcă pe o ... în jurul nucleului atomului",

2. Sugerările formale sau contextuale : aceste sugerări îl ajută pe elev să dea răspunsuri corecte plecînd de la informația existentă în textul programat. Sugerările formale îi oferă elevului indicații cu privire la structura răspunsului așteptat, de ex. numărul literelor într-un cuvînt, studierea sonoră a unui cuvînt prin indicarea rimei etc. În sugerările formale se poate folosi : scrierea parțială a cuvintelor, rimele, asocierile, exemplele, gramatica etc.

Sugerările trebuie să fie naturale : ele trebuie să-l ajute pe elev să-şi însuşească informaţia respectivă şi să dea un răspuns corect. Pe măsură ce se parcurge programa, sugerările dispar treptat. Acest proces poate fi numit dispariţia sau stingerea sugerărilor. El este necesar pentru a asigura trecerea spre studierea independentă şi creatoare a materialului. Această stingere a sugerărilor nu trebuie să fie prea rapidă. În plus se impune să menţionăm că la introducerea unui termen nou într-o secvenţă el trebuie să fie sprijinit cu sugerări în secvenţele următoare, sugerări care, conform regulii generale, vor dispărea treptat. Folosirea unor materiale intuitive şi a unor scurte rezumate este de asemenea un procedeu tehnic care permite menţinerea sugerării în faţa elevului în tot timpul lucrului cu programa (materialul intituit poate fi : o diagramă, o hartă, o poezie, un desen etc.)

Unele caracteristici ale secvenţelor după tipul de programare.

I. Secvenţele pentru programele lineare au de obicei trei elemente : informaţie, solicitare a răspunsului şi confirmarea lui.

1. Prezentarea informaţiei.

a) Informaţia prezentată într-o secvenţă nu trebuie să fie prea importantă. O secvenţă nu poate avea mai mult de o regulă, eventual repetată. Astfel, o secvenţă poate cuprinde o regulă completată cu un exemplu, urmat de aceeaşi regulă cu spaţiu de completat (adică se dă regula incompletă). Se va evita introducerea a mai mult de trei elemente într-o singură secvenţă. O secvenţă poate să cuprindă însă numai o parte a informaţiei, fără a-i cere elevului să construiască un răspuns.

b) Informaţia trebuie să fie redactată clar şi precis. În general informaţia se restrînge cît mai mult posibil şi dialogul se personalizează, recurgîndu-se la exemple familiare pentru elev.

c) Secvenţa trebuie să-i ofere elevului întreaga informaţie de care are nevoie. În acest scop ea va cuprinde grafice, scheme, figuri etc.

Să nu ne ferim de redondanţă : conform unuia din postulatele lui Skinner — învăţarea nu poate avea loc decît dacă o anumită comportare a fost repetată de mai multe ori. Un exemplu de secvenţă care suferă de redondanţă :

Apa este formată din atomi de oxigen şi hidrogen : în apă există două feluri de atomi.

Alcoolul este format din atomi de oxigen, hidrogen şi carbon : în alcool există — feluri de atomi.

O bucată de zahăr conţine de asemenea atomi de oxigen, hidrogen şi carbon : zahărul conţine — feluri de atomi.

2. Solicitarea răspunsului

a) Răspunsul cerut este în general un cuvînt pe care elevul trebuie să-l scrie în spaţiul rezervat. Este important să se ceară un singur cuvînt, mai rar două.

b) Solicitarea răspunsului se face de regulă prin indicarea spaţiului pe care elevul trebuie să-l completeze. Se recomandă ca acest spaţiu să fie indicat printr-o linie continuă şi nu prin puncte (se impune o standardizare a mărimii liniilor).

c) O atenţie deosebită trebuie acordată locului pe care îl ocupă în secvenţe spaţiul prevăzut pentru răspuns.

3. Confirmarea răspunsului.

După cum am văzut, răspunsul confirmat reprezintă în programele lineare o parte integrantă a procesului de învăţare. El intensifică motiva-

ţia şi îi stimulează pe elevi în parcurgerea programei. Confirmarea răspunsului trebuie să fie realizată de o manieră foarte clară.

Aci apar însă şi unele situaţii pe care programatorul trebuie să le prevadă. Astfel, pot apărea posibilităţi cînd elevii vor da răspunsuri nu prin cuvîntul gîndit iniţial de programator, ci printr-un sinonim. În acest caz confirmarea trebuie să cuprindă nu numai termenul gîndit iniţial, ci şi sinonimele posibile. Odată cu confirmarea răspunsului, elevului i se poate da şi o altă indicaţie atît în ceea ce priveşte conţinutul programei cît şi în ceea ce priveşte organizarea în continuare a lucrului lui.

II. Secvenţele în programele ramificate. Plecînd de la structura programei ramificate se pot distinge două categorii de secvenţe şi anume :

a) secvenţele principale pe care le parcurge elevul atunci cînd răspunsurile lui sînt de fiecare dată corecte ;

b) secvenţele de corecţie, pe care le parcurge atunci cînd alege un răspuns greşit ;

În secvenţele principale avem aceleaşi elemente ca şi în secvenţele pentru programa lineară, realizate şi dispuse într-un alt mod. Astfel, pe primul loc se află confirmarea răspunsului ales în secvenţa precedentă, pe locul al doilea se află informaţia nouă, iar pe locul al treilea se găseşte tema (întrebarea) de rezolvat.

În secvenţele de corecţie pe primul loc apare infirmarea răspunsului ales în secvenţa precedentă ; urmează explicaţiile necesare pentru a corecta greşeala făcută de elevi şi, uneori, o informaţie în plus faţă de secvenţa principală. Secvenţa se încheie cu retrimiterea la secvenţa principală.

Lungimea secvenţei. În practică, lungimea unei secvenţe poate fi măsurată în trei moduri diferite : a) prin numărul de cuvinte sau propoziţii pe care le conţine ; b) prin timpul necesar parcurgerii ei ; c) prin numărul de idei ce le conţine. O secvenţă poate varia ca lungime de la cîteva propoziţii scurte pînă la un mic paragraf.

Într-o programă lineară tipică preferinţa este pentru teze scurte compuse din 1—2 propoziţii. Acest lucru se face pentru că scopul programării este de a scinda materialul de studiu în mici unităţi ce pot fi recompensate separat cînd sînt completate în mod reuşit. În afară de aceasta, o programă trebuie să permită relevarea în mod precis a locului care prezintă dificultăţi ; or, aceasta nu se poate realiza dacă secvenţa este prea mare.

Probabil, nu poate fi fixată lungimea optimă pentru o secvenţă în funcţie de numărul de cuvinte sau propoziţii, deoarece prea multe condiţii influenţează o astfel de apreciere. Din programele existente, se constată o tendinţă netă către utilizarea tezelor cu o lungime de aproximativ două propoziţii. Această lungime permite ca o propoziţie să servească la prezentarea materialului nou, iar cea de a doua să solicite răspunsul elevului.

Programatorul trebuie de asemenea să aibă în vedere efectul pe care diferite tipuri de conţinut al secvenţei îl vor avea asupra intervalului de timp pe care elevul trebuie să-l consume pentru a completa răspunsul la teză. Dacă secvenţele de recapitulare, sau cele folosite pentru a-l introduce, a-l orienta pe elev într-o temă cer puţin timp de acţiune, în schimb secvenţele-diagnostic, secvenţele de sinteză, sau cele de rezumare care îl obligă pe elev să grupeze sau să sistematizeze diferite date, precum

și secvențele care pretind ca elevul să stabilească un raport între o teză nouă și materialul învățat anterior, toate acestea necesită un interval de timp mult mai mare pentru formularea răspunsului.

Dimensiunea pasului. Noțiunea de dimensiune a pasului este folosită de o serie de autori, în special aceia care încearcă să urmeze metodele de programare skinneriene. Deși se face deseori afirmația că materia de studiu trebuie separată într-un număr de porții mici, totuși cei mai mulți dintre autorii lucrărilor publicate pînă acum au o idee destul de confuză despre ceea ce înseamnă aceasta. Edwart Fry[1] examinează cîțiva factori ce ar putea determina dimensiunea pasului, și anume :

1. lungimea tezei în cuvinte. O unitate de natură obiectivă a dimensiunii unui pas ar putea fi lungimea. De fapt, așa numitele programe cu „pas mic" au teze destul de scurte ca lungime a cuvintelor în comparație cu alte programe ce nu pretind a avea „pași mici".

2. lungimea tezei în timp de studiu. Altă unitate de măsură obiectivă a dimensiunii unui pas este intervalul de timp necesar elevului pentru a răspunde la această secvență.

3. Număr de răspunsuri. Numărul real de răspunsuri cerute din partea elevului este un alt criteriu foarte clar pentru determinarea dimensiunii pasului. Secvențele care îi solicită elevului două sau trei răspunsuri trebuie considerate mai mari decît secvențele care necesită un singur răspuns.

4. Lungimea răspunsului. Lungimea unui răspuns poate varia considerabil de la o singură literă sau număr, la o propoziție sau chiar la un paragraf. Există, deci, o rațiune pentru a afirma că o teză ce necesită ca răspuns o singură literă, este o teză cu pas mai mic decît alta care solicită un răspuns de o frază.

5. Conținutul de idei. Acesta este alt factor implicat în dimensiunea pasului. Un exemplu : este o mare diferență în conținutul ideațional între copierea unui termen și alegerea unui cuvînt care rimează cu alt cuvînt.

6. Repetarea. Alt factor al dimensiunii tezei este acel al repetării, sau „densității ideilor". De exemplu : Coulson și Silberman au pretins să transforme programul cu pas mic al lui Halland și Skinner într-un program cu pas mare, prin simpla eliminare a aproximativ jumătate din numărul de secvențe. Majoritatea secvențelor omise au fost acelea care cereau repetarea unei idei sau reafirmarea a ceva ce fusese deja prezentat.

7. Probabilitatea erorii. Programele cu pas mic sînt în genere acelea care au un procentaj de erori foarte mic. Programele cu un mare procentaj de erori nu au pasul mic. Totuși, proporția de erori poate fi redusă prin folosirea de aluzii și sugerări ale răspunsului.

ASPECTE DE METODICĂ A PREDĂRII FIZICII LA ULTIMILE CLASE DE LICEU

Conf. *ARCADIE SZANTO*, Cluj

În anul școlar 1968/69 liceul a dat prima sa promoție cu 12 clase. În acest an s-au aplicat pentru prima dată programele la clasa a XII-a și prevederea ca în ultimul trimestru școlar să se facă recapitularea și sinteza materiei studiate la liceu.

[1] Edward B. Fry, Teaching Machines and Programmed Instruction, New York 1963.

Din experienţa primului an de predare a fizicii la clasa a XII-a rezultă numeroase constatări şi concluzii privind metodica predării acestui obiect de învăţământ în ultima clasă a liceului de cultură generală. Ne propunem să ne ocupăm de unele dintre acestea, prezentînd materialul sub raportul programei secţiei reale.

Programa de fizică la clasa a XII-a reală cuprinde un volum considerabil de cunoştinţe din fizica modernă, alături de materialul clasic. Temele ca : noţiuni despre fizica plasmei şi aplicaţiile ei în tehnica modernă, tuburi electronice, semiconductoare, noţiuni de teoria relativităţii, optica fotonică, noţiuni de fizică atomică şi nucleară, se numără printre problemele de actualitate ale fizicii cu importanţă teoretică şi practică deosebită.

Introducînd elementele fizicii relativiste şi ale fizicii cuantice, aplicîndu-le în studiul fenomenelor care au loc la viteze mari, respectiv la scara subatomică, intervin multe noţiuni, legi şi în general modele ale fizicii clasice.

Noţiunile ca : forţă, masă, lucru mecanic, energie, potenţial, legile cinematicii, legile dinamicii etc. nu pot fi ocolite studiind problemele fizicii moderne.

Transferul noţiunilor fizicii clasice la fenomenele relativiste şi cuantice, al noţiunilor fizicii corpurilor macroscopice la microfenomene, constituie o problemă de metodică căreia trebuie să i se acorde atenţie.

Unele noţiuni şi legi ale fizicii clasice primesc un conţinut nou în fizica relativistă sau în cea cuantică. În astfel de cazuri profesorul va trebui să insiste asupra accepţiunilor noi ale noţiunilor sau legilor, să arate condiţiile şi limitele de valabilitate ale legilor fizicii clasice, raportul între conţinutul vechi şi cel nou al noţiunilor şi legilor. Citäm ca exemplu în această privinţă energia cinetică.

În mecanica clasică energia unui corp de masă m şi viteză v are ca expresie :

$$W = \frac{mv^2}{2}, \tag{1}$$

unde m se consideră ca fiind constantă pentru unul şi acelaşi corp.

Expresia (1) ca şi alte relaţii ale mecanicii clasice se aplică numai în cazul vitezelor mici în raport cu viteza luminii în vid. Relaţia (1) nu se aplică, de pildă, microparticulelor din două motive : întîi, fiindcă aceste particule pot avea viteze mari, al doilea, pentru că la mişcarea acestor particule trebuie să se ţină seama şi de energia de repaus, chiar la viteze mici. Pentru determinarea energiei particulei trebuie să se aplice relaţia rezultată din teoria relativităţii :

$$W = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \tag{2}$$

unde m_0 reprezintă masa de repaus a particulei, v viteza sa relativă şi c viteza luminii în vid.

Din relaţia (2) se poate obţine o altă relaţie pentru energia particulei. Dezvoltînd în serie expresia de la numitorul fracţiei din membrul al doilea al relaţiei (2) şi neglijînd termenii începînd cu al treilea, se obţine :

$$W \approx m_0 c^2 + \frac{m_0 v^2}{2} \tag{3}$$

ceea ce în mod convenţional se scrie :

$$W = m_0c^2 + \frac{m_0v^2}{2} \tag{4}$$

Dacă $v = 0$, se obţine :

$$W_0 = m_0c^2 . \tag{5}$$

unde W_0 reprezintă energia de repaus a particulei. Astfel, relaţia (5) arată că particula posedă energie şi în stare de repaus. Aşadar primul termen al relaţiei (4) reprezintă energia de repaus a particulei, iar al doilea energia ei cinetică.

Se poate vedea că noţiunea de energie primeşte o nouă accepţiune în fizica relativistă. O deosebire esenţială între cele două conţinuturi — conţinutul clasic şi cel relativist — este aceea că potrivit mecanicii clasice un corp în stare de repaus are energia cinetică egală cu zero, iar potrivit mecanicii relativiste el posedă şi în această stare o energie definită prin relaţia (5). La lecţia „Relaţia dintre masă şi energie" trebuie să fie scoasă în relief această diferenţă.

Predînd lecţiile al căror conţinut se referă la noţiunile de teoria relativităţii, noţiunile de structura atomului şi nucleului, este necesar a insista asupra raportului ce există între teoriile şi legile fizicii clasice, şi cele ale fizicii moderne (relativiste, cuantice). Fiind omisă o interpretare justă a acestui raport, unii elevi îşi formează idei greşite cu privire la legile şi teoriile fizicii clasice, considerîndu-le ca fiind eronate, că trebuie să fie „înlocuite" cu alte teorii „ştiinţifice" — bunăoară teoria relativităţii, respectiv mecanica cuantică şi cu legile care rezultă din aceste teorii.

Mecanica newtoniană nu este o teorie falsă, pseudoştiinţifică. Atît aceasta cît şi mecanica relativistă, respectiv mecanica cuantică sînt teorii ştiinţifice, care reflectă raporturi reale între obiectele şi fenomenele lumii materiale. În raport cu mecanica relativistă şi mecanica cuantică, mecanica newtoniană are însă o valabilitate limitată, primele avînd un grad de generalitate mai mare. Elevii pot sesiza de pildă raportul între mecanica clasică şi cea relativistă, analizînd formulele de transformare ale lui Lorentz şi cîteva formule ale cinematicii şi dinamicii relativiste, şi văzînd ce devin aceste relaţii pentru cazul $v << c$. Din această analiză rezultă : mecanica newtoniană este un caz limită al mecanicii relativiste, aplicabilă mişcării corpurilor avînd viteze mici în raport cu viteza luminii în vid.

Probleme specifice apar la clasa a XII-a în legătură cu aplicarea metodei demonstrative şi a folosirii aparatului matematic.

Multe teme, cum sînt : curentul electric în gaze, tuburi electronice, semiconductorii, oscilaţii şi unde electromagnetice etc. pot fi predate prezentînd experienţe demonstrative sau organizînd lucrări de laborator. La predarea altor teme, în schimb, aplicarea metodei experimentale nu este posibilă fie din cauza naturii conţinutului, fie a condiţiilor de utilaj. Lecţiile avînd ca subiecte : — noţiuni de teoria relativităţii, învelişul electronic, nucleul atomic, particule elementare etc. — sînt predate fără intuirea directă a fenomenelor. În cazul temelor la care demonstraţia experimentală nu este posibilă în condiţiile şcolilor, folosirea unui material didactic grafic (planşe, tablouri etc.) şi filmul didactic, permite intuirea experienţelor ştiinţifice sau a modelelor fenomenelor studiate. Expunerea plastică a profesorului, citarea exemplelor intuitive, şi în deosebi demonstra-

țiile matematice, aduc contribuții însemnate la însușirea temeinică a cunoștințelor. Calculele matematice au deosebită importanță pentru studiul laturii cantitative a fenomenelor.

Cercetarea științifică contemporană se bazează pe două mijloace de investigație principale : experimentul și calculul.Cuceririle științei moderne se datoresc în mare parte progresului făcut în ultimul timp pe de o parte în elaborarea metodelor experimentale, în construirea și perfecționarea aparatelor, pe de altă parte în domeniul matematicii. Astăzi se fac în fizică măsurări cu aparate ultrasensibile și se aplică calcule matematice complicate, bazate pe noțiuni foarte abstracte (de exemplu în mecanica cuantică). Un aparat matematic corespunzător problemelor studiate trebuie să fie folosit și în predarea cunoștințelor de fizică la ultimile clase.

Cunoștințele de matematici ale elevilor din clasa a XII-a reală permite aplicarea pe o scară mai întinsă a calculelor, în procesul de transmitere-însușire a cunoștințelor de fizică. Folosind în mod consecvent schemele (modelele) matematice la predarea cunoștințelor de fizică, elevii se introduc în studierea legilor naturii, li se dezvoltă gîndirea științifică, li se adîncesc și se consolidează totodată cunoștințele de matematică. Demonstrarea unor legi prin calcule matematice, exprimarea legilor sub formă de relații matematice nu supraîncarcă elevii, dacă se realizează în predare o îmbinare judicioasă a cunoștințelor de fizică cu cele de matematică. Experiența didactică arată că elevii învață mai greu acele capitole ale fizicii (de exemplu fizica atomică), unde se întîlnesc mai rar relați matematice, decît acelea (de exemplu mecanica și electricitatea), unde generalizarea faptelor individuale se exprimă de cele mai multe ori prin relații matematice.

Printre relațiile matematice — expresii ale unor legi din capitolele „noțiuni de teoria relativității" și noțiuni de fizică atomică și nucleară — sînt unele care se predau în mod declarativ, fără demonstrație, cu toate că cunoștințele de matematică și numărul de ore prevăzut în programă ar permite un studiu cantitativ mai temeinic al acestora. Ne referim la cîteva exemple.

1. În cadrul temei „noțiuni de teoria relativității" „se comunică" elevilor două relații fundamentale : expresia variației masei cu viteza $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ și relația lui Einstein. Ambele relații se predau fără demonstrație.

Expresia variației relativiste a masei se poate obține folosind transformările lui Lorentz. Procedeul este însă mai puțin accesibil elevilor. Se poate ajunge la această expresie în mod indirect, admițînd fără demonstrație relația lui Einstein, și urmînd un raționament accesibil elevilor de la clasa a XII-a reală.

Se pleacă de la teorema impulsului :

$$F\mathrm{d}t = \mathrm{d}\,(mv) \qquad (6)$$

În mecanica relativistă masa fiind variabilă, relația (6) se scrie :

$$F\mathrm{d}t = m\,\mathrm{d}v + v\,\mathrm{d}m \qquad (7)$$

Considerînd acțiunea forței F de-a lungul direcției Ox și înmulțind relația (7) cu $\frac{dx}{dt}$, se obține :

$$F \cdot dx = m\, v \cdot dv + v^2\, dm \tag{8}$$

Lucrul mecanic efectuat de forța F în deplasarea dx, paralelă cu ea însăși, fiind egal cu variația energiei cinetice, putem scrie :

$$F\, dx = dW_c \tag{9}$$

Potrivit relației lui Einstein avem :

$$dW_c = c^2\, dm \tag{10}$$

Ținînd seama de aceasta, din (8) și (9) deducem :

$$m\, v\, dv + v^2\, dm = c^2\, dm, \tag{11}$$

ceea ce se mai poate scrie :

$$\frac{dm}{m} = \frac{v\, dv}{c^2 - v^2} \tag{12}$$

Integrînd relația (12) între limitele m_0 și m respectiv 0 și v, se obține :

$$\int_{m_0}^{m} \frac{dm}{m} = \int_{0}^{v} \frac{v\, dv}{c^2 - v^2}$$

sau :

$$\ln \frac{m}{m_0} = -\frac{1}{2} \ln \frac{c^2 - v^2}{c^2} = \ln \left[1 - \frac{v^2}{c^2} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

De aici se obține :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \tag{13}$$

Procedeul a fost aplicat cu rezultate bune.

La prima din cele două lecții destinate predării noțiunilor de teoria relativității s-a predat relația lui Einstein (fără demonstrație), cu observația că în mecanica relativistă masa este o mărime variabilă. La a doua lecție s-a formulat problema de studiat : care sînt mărimile care determină variația masei și cum depinde masa de aceste mărimi ? Răspunsul a fost dat prin calculul mai sus reprodus.

2. La predarea lecției „Legea dezintegrării radioactive" se demonstrează legea dezintegrării radioactive :

$$N = N_0\, e^{-\lambda t} \tag{14}$$

Această lege se enunță în două feluri : 1° Numărul atomilor nedezintegrați descrește exponențial cu timpul. 2° Dacă timpul crește în progresie aritmetică, numărul atomilor nedezintegrați descrește în progresie geometrică.

Prima formulare este evidentă în baza expresiei legii dezintegrării (14). Cea de a doua necesită însă o demonstrație prin calcul.

Considerăm timpul crescînd în progresie aritmetică, și că la momentul $t = 0$, numărul atomilor nedezintegrați este N_0,

$$t = k\,r; \tag{15}$$

$k = 0, 1, 2, \ldots n$; r — rația progresiei aritmetice.

Cu această condiție legea dezintegrării se scrie :

$$N_k = N_0 e^{-\lambda k r} \tag{16}$$

sau :

$$N_k = N_0 e^{(-\lambda r) k} \tag{16'}$$

Se poate observa că expresia lui N_k constituie o progresie geometrică cu rația $q = e^{-\lambda r}$. Astfel (16') devine :

$$N_k = N_0\, q^k \tag{17}$$

Deoarece $q < 1$, progresia este descrescătoare.

3. Principiul de funcționare a ciclotronului — sincronizarea mișcării circulare a particulei cu variația periodică a cîmpului electric accelerator — se predă numai calitativ fără o demonstrație riguroasă. Un calcul simplu, bazat pe cunoștințele elementare de mecanică și de electricitate ale elevilor conduce direct la acest principiu.

Fie t timpul în care particula descrie cu viteza v semicircumferința de rază r din interiorul unui duant. Putem scrie :

$$t = \frac{\pi r}{v} \tag{18}$$

Însă $v = r\,\omega_p$, în care ω_p este viteza unghiulară a particulei. (19)

Din (18) și (19) rezultă :

$$\omega_p = \frac{\pi}{t} \tag{20}$$

Condiția de sincronizare impune ca timpul în care particula străbate o circumferință într-un duant, să fie egal cu semiperioada curentului alternativ care produce diferența de potențial variabilă între duanți, adică :

$$t = \frac{T}{2} \tag{21}$$

Considerăm expresia pulsației curentului :

$$\omega_c = \frac{2\pi}{T} \tag{22}$$

Din (21) și (22) deducem :

$$\omega_c = \frac{\pi}{t} \tag{23}$$

Comparînd relaţiile (20) şi (23) se obţine :

$$\omega_p = \omega_c \tag{24}$$

ceea ce exprimă tocmai condiţia de sincronizare.

Exemplele citate (1—3) arată că la predarea unor teme este posibilă o fundamentare matematică mai riguroasă a cunoştinţelor de fizică, folosind cunoştinţele de matematică ale elevilor.

La capitolul „Teoria atomo-moleculară" se studiază mărimi care fiind de natură pur cuantică, nu pot fi interpretate în mod riguros prin metodele fizicii clasice. Printre aceste mărimi sînt numerele cuantice. Predarea acestora ridică dificultăţi din cauza caracterului abstract şi neobişnuit pentru elevi al noţiunilor corespunzătoare. De aceea, profesorul trebuie să recurgă la modele şi scheme adecvate pentru ca elevii să-şi însuşească conţinutul ştiinţific al acestor noţiuni.

O explicare mai amplă şi intuitivă se impune în cazul numărului cuantic magnetic. Legat de noţiunea numărului cuantic magnetic, trebuie să se deducă şirul valorilor posibile ale numărului cuantic magnetic. În acest scop se poate dezvolta o teorie simplificată (aproximativă), folosind noţiunea momentului cinetic orbital şi expresia lui, şi studiind proiecţia momentului cinetic orbital pe direcţia unui cîmp perturbator H.

Cum rezultă din teoria semiclasică a lui Bohr, expresia momentului cinetic orbital este :

$$|\vec{L}| = l\frac{h}{2\pi} \tag{25}$$

unde l reprezintă numărul cuantic orbital.

Momentul cinetic $\vec{L}$ este un vector ce trece printr-un focar al traiectoriei eliptice a electronului şi este perpendicular pe planul elipsei. Orientarea orbitei, în fond, se caracterizează prin orientarea vectorului $\vec{L}$.

Considerăm atomul plasat într-un cîmp magnetic perturbator $\vec{H}$. Fie α unghiul între el şi vectorul $\vec{L}$. (fig. 1) Potrivit teoriei cuantice, α este cuantificat şi astfel nu poate lua decît valori pentru care proiecţia lui $\vec{L}$ pe direcţia cîmpului $\vec{H}$ este un multiplu întreg de $\frac{h}{2\pi}$, adică pentru valoarea (modulul) proiecţiei lui $\vec{L}$ obţinem :

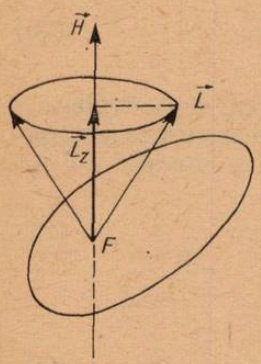


Fig. 1

$$\text{pr. } L = L\cos\alpha = m\frac{h}{2\pi} \tag{26}$$

unde m este un număr întreg, denumit număr cuantic magnetic. Acesta fixează orientarea orbitei faţă de cîmpul magnetic perturbator $\vec{H}$.

Introducem valoarea lui L din (26) în (25) şi obţinem :

$$m = l\cos\alpha \tag{27}$$

Relaţia (27) arată că şi orientarea în spaţiu a orbitei eliptice este cuantificată, nefiind permise decît acele unghiuri pentru care cos α este egal cu raportul a două numere întregi $\left(\frac{m}{l}\right)$. Cum cosα nu poate varia

decît între -1 și $+1$, urmează că numărul cuantic magnetic m trebuie să fie cuprins între -1 și $+1$. El va putea lua deci valorile din șirul:

$$-l, [-l+1], \ldots -1, 0, +1 \ldots +[l-1], +l.$$

în total $2l+1$ valori. Rezultă că elipsa corespunzătoare unui l dat, va putea avea $2l+1$ orientări distincte față de cîmpul perturbator.

Trebuie menționat și faptul că vectorul $\vec{L}$ execută o mișcare de precesie în jurul axei $\vec{H}$.

Dezvoltînd teoria de mai sus a numărului cuantic magnetic este necesar să se facă unele precizări:

1. Se arată că după cum rezultă din mecanica ondulatorie momentul cinetic $\vec{L}$ are valori determinate, caracterizate prin numărul cuantic orbital $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$, avînd ca expresie:

$$|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)}\ \frac{h}{2\pi} \tag{28}$$

Această relație este dată și în manual *.

2. Pentru fiecare valoare a lui l avem $2l+1$ orientări ale proiecției momentului cinetic pe o axă z (axă care coincide de pildă cu cîmpul perturbator $\vec{H}$). Situație analogă cu cea care rezultă din teoria semiclasică.

3. Faptul că momentul cinetic potrivit formulei (28), este un număr întreg $\left(\text{în unități } \frac{h}{2\pi}\right)$ se poate interpreta ca o cuantificare a orientării vectorului $\vec{L}$, analogă celei întîlnite în teoria semiclasică.

4. Există o diferență esențială între cele două interpretări (semiclasică și cuantică) și anume: în teoria semiclasică cele trei proiecții L_x, L_y, L_z, ale vectorului $\vec{L}$, sînt determinate în mod riguros, de unde rezultă că se poate vorbi despre orientarea în spațiu a acestui vector; în schimb potrivit interpretării mecanicii cuantice numai una dintre proiecții (L_z) este determinată, celelalte două L_x, L_y, rămînînd nedeterminate.

Făcînd uz de teoria arătată, completată cu precizările amintite (1—4) cunoștințele elevilor despre sensul fizic al numărului cuantic magnetic și șirul valorilor pe care le poate lua acesta, primesc o fundamentare riguros științifică. Se contribuie totodată la lărgirea orizontului științific al elevilor, la familiarizarea lor cu concepțiil cuantice.

Cunoscînd semnificația numerelor cuantice l, m, pot fi dedutate și interpretate nivelele energetice $s, p, d, f \ldots$ ale electronilor. Problema prezintă importanță pentru studiul spectrelor atomice și al legăturilor chimice Cunoștințele elevilor despre legăturile chimice trebuie să aibă ca suport noțiunile de mecanică cuantică.

Starea s. $l = 0$ și potrivit formulei (28) momentul cinetic și cele 3 proiecții ale sale sînt nule. Adică:

$$|\vec{L}| = 0;\ L_z = 0;\ L_x = 0;\ L_y = 0.$$

Starea p. Pentru această stare $l = 1$, iar numărul cuantic magnetic m poate lua 3 valori: -1, 0, $+1$. Astfel în starea p proiecția momentului

* Fizică, manual pentru clasa a XII-a reală, 1969.

cinetic pe axa z, potrivit formulei (26), va avea 3 valori : $-\frac{h}{2\pi}$, 0, $\frac{h}{2\pi}$.

Valoarea numerică a momentului cinetic după formula (28) va fi : $\sqrt{2}\,\frac{h}{2\pi}$.

În mod analog se studiază şi celelalte stări. Datele pot fi cuprinse într-un tabel ca cel de jos :

Starea	l	m	$\lvert\vec{L}\rvert$	L_z	L_x L_y
s	0	0	0	0	0 0
p	1	1	$\sqrt{2}\,h/2\,\pi$	$h/2\,\pi$	nedeterminate
		0	"	0	"
		−1	"	$-h/2\,\pi$	"
d	2	2	$\sqrt{6}\,h/2\,\pi$	$2h/2\,\pi$	nedeterminate
		1	"	$h/2\,\pi$	"
		0	"	0	"
		−1	"	$-h/2\,\pi$	"
		−2	"	$-2\,h/2\,\pi$	"
f	3	3	$\sqrt{12}\,h/2\,\pi$	$3\,h/2\,\pi$	nedeterminate
		2	"	$2\,h/2\,\pi$	"
		1	"	$h/2\,\pi$	"
		0	"	0	"
		−1	"	$-h/2\,\pi$	"
		−2	"	$2\,h/2\,\pi$	"
		−3	"	$3\,h/2\,\pi$	"

Predînd fizică în ultima clasă a şcolii de cultură generală, profesorul va trebui să-şi îndrepte atenţia nu numai spre comunicarea noilor cunoştinţe prevăzute în programe, ci şi spre desăvîrşirea formării la elevi a unui sistem de cunoştinţe de fizică, închegat, sistem în care clasicul şi modernul să se îmbine într-un tot unitar. Lecţiile de comunicare şi cele de recapitulare trebuie să fie organizate în aşa fel încît cunoştinţele de fizică ale elevilor să se ridice la o nouă treaptă, printr-o sinteză integratoare, în care noţiunile, teoriile şi legile fizicii studiate în cursul anilor să fie ierarhizate pe temeiul legăturilor intrinseci şi esenţiale ale fizicii.

SUMARUL VOLUMULUI VII — 1870

	nr. rev.	nr. pag.
Angelescu Anca, asist, Bucureşti : Polimeri cu sulf	8	281
Ardelean I, cercet. Cluj, *F. Csapo* : Studiul caracteristicii diodei tunel	11	433
Armăsar Elena, asist. Buc. *Atanasie Ion, Popovici, Petrescu, M. Popovici* : Caracterizarea merceologică prin examenul de fluorescenţă a unor pigmenţi uzuali	1	31
Atanasie Ion, lector Bucureşti — vezi *Armăsar Elena*		
Badea I, prof. Bucureşti, *M. Păunel* : Cîteva consideraţii privitoare la structura proteinelor	9	329
Bally Dorel, dr. doc. Bucureşti : Utilizarea metodelor fizicii neutronilor în studiul corpurilor solide	7	241
Barbu Nicolae, asist. Bucureşti, *Barbu Ştefan* : Modele prin teoria mulţimilor ale reacţiilor chimice	10	368
Barbu Ştefan, Bucureşti — vezi *Barbu Nicolae*		
Bărboiu R., prof. Iaşi : Magnetismul nuclear	4	136
Bejenaru Ana, prof. Cîmpulung Mold. : Rolul formativ al lucrărilor de laborator în chimia organică	1	9

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

	nr. rev.	nr. pag.
Elemente de problematizare în predarea chimiei	2	56
Boiangiu Dana, asist. Bucureşti: Compuşi fluoruraţi ai aluminiului	3	88
Carpov A. prof. Iaşi, *I. Petrariu*: Schimbători de ioni — realizări şi perspective	8	288
Catrinescu Mihai, asist. Bucureşti, *S. Levai, St. Levai*: Saturaţia spectrelor de rezonanţă magnetică nucleară la substanţe solide	6	215
Călugăru Gh. şi *Croială E*, Iaşi: Cîmpul colectiv al straturilor subţiri feromagnetice	12	441
Ceactr Constantin prof. Buc., *Popa Ion*: Efectul Mössbauer; Aplicaţii în fizică şi chimie	4	126
Cerbu Agneta, ing. Bucureşti, *I. Pitiş, Gh. Ştefănescu*: Consideraţii asupra unora din proprietăţile hidrurilor covalente	9	161
Chelu Iunian, prof. Giurgiu: Limbajul fizic — este uneori — purtător de semnificaţii perimate	1	1
Modelarea şi lucrările de laborator ale elevilor	2	52
Timpul fizic este un model de timp	9	359
Ciobanu Eleonora, Asist. Constanţa: Transformări de fază	4	140
Constantinescu Paula, asist. Buc., *Viorica Lupu*: Probleme psihopedagogice privind învăţarea chimiei	2	65
Creţu Steliana, asist. Buc.: Un nou tip de cauciuc, copolimerul etilenei cu propilena	3	100
Croială E., vezi Călugăru		
Csapo F, cercet. Cluj, vezi *Ardelean I.*		
Dinculescu Magdalena, Bucureşti: Metode electrolitice folosite în sinteza organică	12	455
Dranca Petru Marius, asist. Buc.: Cercetări româneşti asupra propagării undelor electromagnetice în medii ionizate	7	249
Sondaje ionosferice orizontale efectuate la centrul radioelectric C. Marconi — Roma	12	455
Duliu Octavian, cercet. Bucureşti: Detectori cu semiconductori folosiţi în spectroscopia nucleară	8	308
Duţă Victor, ing. Bucureşti; *Herling Ctin*: Băi de cuprare din electroliţi pe bază de pirofosfaţi	7	266
Filipescu D. prof. Făgăraş, *Vasilescu I. D.*: Instalaţie de laborator şi sinteza acidnlui 2-naftol 1-carboxilic prin reacţie Kolbe—Schmitt	11	409
Gazi Maxim, cercet. Iaşi „Mişcarea particulelor în magnetosferă	11	428
Gheorghiu O, Bucureşti: Determinarea densităţii electronice a plasmei prin acord electronic	12	450
Goldenberg Adina, cercet. Iaşi: Studiul echilibrului statistic al sistemelor de particule alcătuind un corp solid	10	388
Goldemberg D. L., cercet. Iaşi: Efectul de Haas — Van Alphen	6	209
Gorbănescu George, asist. Iaşi: Noua unitate de măsură pentru masele atomice şi ale nuclizilor	3	81
Grimberg R, cercet. Iaşi: Peliculele subţiri şi aplicaţiile lor	3	116
Guţul Melania, asist. Bucureşti *Mandravel Cristina*: Aspecte ale dezvoltării conceptiei de electronegativitate	2	71
Herling Ctin, ing. Bucureşti *vezi Duţă V.*		
Hlevca Maria, prof. Bucureşti *Jitaru Ioana*: Compuşi metalici cu ciclopentadiena	9	321
Iliescu Traian, cercet. Cluj: Despre spectrul de rotaţie pură şi Raman a moleculelor biatomice homeopolare	3	109
Ionescu George, lector Bucureşti: Analogii în fizică şi posibilitatea modelării prin analogie. Cazul ecuaţiilor de propagare	2	41
Reprezentări cantitative ale cineticii reacţiilor chimice sub radiaţii, studiul proceselor de coroziune şi depuneri radioactive în reactorii nucleari	9	344
Ionescu Magdalena, asist. Bucureşti: Perclorura de vinil	6	233
Ionescu Maria Livia, asist. Bucureşti: Studiul polimerilor prin metoda rezonanţei magnetice nucleare (R.N.M.)	1	36
Ionescu Pallas I. cercet. Bucureşti: Bazele electrodinamicii macroscopice (partea doua)	11	419
Ivanov Maria Floriana, prof. Bucureşti: Învelişul electronic al atomilor şi formarea legăturii chimice	4	156
Jitaru Ioana, asist. Bucureşti vezi *Hlevca M.*		
Laur F, cercet. Iaşi. *Maxim R.*: Modelul în pături al nucleului	4	121
Lupu Dumitru, Prof. Constanţa: Modelarea procedeului de purificare electrică a gazelor în cadrul lucrărilor practice de laborator	6	239

	nr. rev.	nr. pag.
Mandravel Cristina, asist. București—vezi *Guțul Melania*		
Marinescu Ion Mihai, Iași: Asupra formalizării principiului de complementarizate al lui Bohr	2	61
Maxim R, cercet. Iași — vezi *Laur F.*		
Milcoveanu Dan, conf, dr. Petroșani: Interpretarea probabilistică a mărimilor lucru mecanic și căldură	9	349
Mironescu Mircea, prof. București: Aspecte moderne în chimia fluorului	4	148
Mladin Eugenia, prof. Slatina: Precizări în legătură cu posibilitatea efectuării unora dintre lucrările de laborator prevăzute în programa clasei XI și propuneri pentru efectuarea altor lucrări	1	14
Moscovici Hevet, prof. Constanța „Analiza calitativă elementară organică	1	25
Moșu M. ing. Brașov: Aparat pentru lucrări de laborator la mecanică	8	317
Munteanu G. conf. Brașov: Efectul Compton	5	183
Nestorescu Aurelia, prof. București: Rezolvarea problemelor de chimie mijloc important de corelare a chimiei cu matematica	5	171
Novicicov Eugen, cercet. București: Elemente de tehnologie a programării		
I	7	272
II	8	297
III	9	354
IV	10	364
V	11	416
VI	12	467
Onețiu Lia, prof. Sibiu: Forțe nucleare	1	4
Oniciu Liviu, conf, dr, Cluj: Electronul hidratat	11	401
Patiș Ionel, stud. București — vezi *Cerbu Agneta*		
Păunel Maria, prof. București — vezi *Badea Ion*		
Petrariu I. prof. Iași — vezi *Carpov A.*		
Petrescu Alex. Dan conf. dr. București — vezi *Armăsar Elena*		
Popa Ion, prof. București — vezi *Ceacîr C-tin*		
Popovici Mihai, conf. București — vezi *Armăsar Elena*		
Puskas F. dr. Cluj: Construirea liniilor de forță al dipolului electric cu o metodă grafică	11	440
Redeș A. lector București — vezi Armăsar Elena		
Rezlescu N. asist. Iași: Rezistivitatea aliajelor diluate I	6	201
II	9	334
Feritele, Structură, proprietăți I	10	379
Roman Maria, prof. C-ța: Lucrări practice ce se pot executa la tema „Funcțiunea carbonil"	1	20
Scarlat F, cercet. București: Betatronul privit ca o lentilă magnetică	3	96
Szanto Arcadie, conf. univ. Cluj: Aspecte de metodică a predării fizicii la ultimile clase de liceu	12	472
Szöcz Geza, prof. Tg. Secuiesc, *Szöcs Piroska*: Determinarea parametrilor dinamici ai tuburilor electronice cu ajutorul generatorului de sunet IMD modificat	2	68
Szöcs Piroska, prof. Tg. Secuiesc — vezi *Szöcs Geza*		
Ștefănescu Gh. Stud. București — vezi *Gerbu Agneta*		
Truția Ath. cercet. București, *N. Vodă*: Efectul interacției de schimb asupra spectrelor ionilor de Co^{2+} coordinați octaedric	8	301
Todoran Ioan, dr. Cluj: O nomogramă cu puncte aliniate pentru evaluarea raportului dintre formula lui Planck și formula lui Wien	11	436
Țuțuianu Valeria, Constanța: experiențe care se pot efectua la capitolul „Hidrați de carbon"	1	27
Uliu Florea, asist. Craiova: Cinematica relativistă a unui proces de ciocnire cu două particule în starea inițială și finală	5	194
Vasilescu I. D. prof. Făgăraș — vezi *Filipescu*		
Vieroșanu Gh. prof. București: Relativitatea în mecanica clasică	10	393
Vodă M, cercetător București — vezi *Truția Ath.*		
Vodnar Ioan, prof. Cluj: Aparat de laborator pentru obținerea HNO_3	10	361
Zdrafcu Olimpia, cercet. București: Combinații complexe chelate ale galiului, indiului și taliului cu reactivi organici	7	258
Zoran Maria, cercet. București: Distribuția verticală a Rn^{222} și a descendenților săi în atmosferă	7	252

I.P.I. — c. 5973

43 459

Lei 3